На правах рукописи

head

Самсонов Дмитрий Сергеевич

Электроимпульсная технология получения

ультрадисперсных материалов

05.09.10 – Электротехнология

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2014

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина)»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор

Гончаров Вадим Дмитриевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор професор кафедры системного анализа федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего професионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Юленец Юрий Павлович

кандидат технических накук, Григоренко начальник лаборатории ОАО «НИИЭФА» Сергей Викторович

Ведущая организация: федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт токов высокой частоты им. В. П. Вологдина»

Защита состоится «03» июля 2014 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.20 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», расположенном по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, главный учебный корпус, аудитория 150.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» и на сайте www.spbstu.ru.

Автореферат разослан «____» ____ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.229.20 кандидат технических наук, доцент

no

Иванов Дмитрий Владимирович

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Ультрадисперсные частицы (УДЧ) металлов находят все более широкое применение в современной технике и технологии. Обзоры рынка этих материалов показывают, что более 2/3 из них производится в одной из самых развитых стран мира — США, и объем их производства увеличивается ежегодно на десятки процентов. Однако себестоимость УДЧ остается очень высокой, что связано с недостаточной производительностью используемых способов их получения. Особенно это относится к металлическим УДЧ, стоимость производства которых в десятки раз выше, чем стоимость производства наиболее распространенных порошков оксидов металлов.

Наиболее успешно УДЧ металлов используются в качестве катализаторов химических реакций при производстве полимерных материалов, водородных топливных элементов, в автомобилестроении и медицине (адресная доставка лекарств, антимикробные составы и пр.), а также в качестве функциональных и барьерных покрытий.

При этом практически во всех методах, существующих сегодня, моменты получения УДЧ и их нанесения на функциональные поверхности разнесены во времени. Для того чтобы полученные УДЧ за это время не образовали агломераты, их хранят в виде суспензии в поверхностно-активных веществах (ПАВ). Отдельная, до конца не решенная проблема, — нанесение таких суспензий с обеспечением высокой адгезии частиц порошка к обрабатываемой поверхности.

Многостадийность процесса получения, необходимость использования ПАВ и их последующего удаления, относительно невысокая адгезия нанесенных таким образом частиц, приводящая к быстрой деградации получаемых слоев, существенно осложняют широкое внедрение УДЧ в производство.

В связи с этим актуальной является выбранная тема исследования, направленного на разработку новой относительно дешевой и высокопроизводительной технологии получения УДЧ металлов с прямым нанесением их на поверхность, где они в дальнейшем будут использоваться.

Цель работы: разработка технологии прямого нанесения на подложку ультрадисперсных частиц, получаемых с помощью импульсного электромагнитного диспергирования материалов электродов, за счет воздействия на их поверхность энергии плазменного сгустка, перемещающегося вдоль их поверхности под действием собственного магнитного поля.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие задачи:

- 1. Разработать способ диспергирования проводящих материалов;
- 2. Создать экспериментальную технологическую установку, реализующую данный способ;
- 3. Разработать метод расчета параметров элементов технологической установки

с учетом сложной формы импульса протекающего по ним тока;

- 4. Разработать систему диагностики электромагнитных процессов в технологической системе;
- 5. Провести экспериментальные исследования морфологии поверхностей с нанесенными на них УДЧ;
- 6. Экспериментально определить связь режимов работы технологической установки с параметрами получаемых УДЧ.

Объектом исследования является процесс диспергирования проводящих материалов под действием импульсного разряда, перемещающегося по поверхности электродов, с одновременным нанесением получаемых УДЧ на подложку.

Методы исследования: математическое моделирование и натурный эксперимент.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- Предложен способ получения ультрадисперсных частиц путем диспергирования материала электродов в мощном импульсном разряде, движущемся вдоль них под действием собственного магнитного поля. Предложенный способ защищен патентом РФ на изобретение №2471884;
- 2. Предложен подход к описанию взаимодействия импульсов электромагнитного поля сложной формы с проводящими материалами, основанный на спектральном представлении импульсов и классической теории взаимодействия гармонического электромагнитного поля с веществом;
- Предложен метод определения верхней оценки ширины спектра физического импульса произвольной формы, не требующий предварительного расчета спектра сигнала.

Практическая значимость полученных в работе результатов:

- 1. Разработана и создана экспериментальная технологическая установка для получения ультрадисперсных частиц металлов;
- 2. Показана возможность нанесения получаемых ультрадисперсных частиц напрямую на поверхности, где они в дальнейшем будут использоваться (в том числе — на полимерные материалы);
- 3. Определены режимы работы созданной установки, позволяющие использовать ее для улучшения адгезии полимерных материалов;
- 4. Показано, что с помощью разработанной установки можно наносить на поверхность твердополимерных мембран водородных топливных элементов ультрадисперсные частицы металлов размером порядка 10 нм, которые могут быть использованы как эффективные катализаторы протекающих на них химических реакций;
- 5. Предложен метод расчета сопротивления проводника при протекании по нему импульса тока произвольной формы;

 Предложено математическое описание способа инициации разряда при атмосферном давлении за счет предварительной ионизации приэлектродных промежутков.

Научные положения, выносимые на защиту:

- 1. Предложен способ получения ультрадисперсных частиц путем диспергирования материала электродов в импульсном разряде, движущемся под действием собственного магнитного поля, физическая реализация которого позволяет получить УДЧ металлов с размерами в диапазоне 10...500 нм;
- 2. Предложенный подход к описанию взаимодействия импульса электромагнитного поля сложной формы с проводящим материалом позволяет определить эффективную глубину проникновения такого импульса в материал;
- 3. Верхняя граница ширины спектра физического импульса произвольной формы длительностью T_P может быть определена без предварительного определения его частотных характеристик по выражению $\Delta \omega \leq \int_0^{T_P} |f'(t)| dt/n \int_0^{T_P} f(t) dt$, где f(t) - функция, описывающая импульс, а $n \in (0; 1) - д$ оля максимальной амплитуды спектра, значения ниже которой принимаются несущественными;
- 4. В созданной экспериментальной технологической установке инициация основного разряда с помощью системы предварительной ионизации разрядного промежутка происходит вследствие пробоя между расширяющимися областями нагретого газа.

Реализация результатов работы:

- 1. Результаты диссертационного исследования использованы в ходе НИОКР по проекту «Внедрение электроимпульсной технологии производства водородных топливных элементов», реализуемому ООО «Электроимпульсные технологии»;
- 2. Результаты диссертационного исследования использованы в учебном процессе СПбГЭТУ в рамках дисциплины «Технологии электромагнитной обработки металлов» при подготовке магистров кафедры электротехнологической и преобразовательной техники.

Апробация результатов исследования. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: 64, 65 и 66 научно-технические конференции СПбГЭТУ (Санкт-Петербург, 2011, 2012, 2013), IX Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные проблемы электроники и связи» (Иркутск, 2010), 12 и 13 научной молодежной школе по твердотельной электронике «Физика и технология микро- и наносистем», (Санкт-Петербург, 2009, 2010).

Публикации. Основные теоретические и практические результаты диссертации опубликованы в 8 печатных работах, в том числе:

 в 3 статьях, опубликованных в ведущем рецензируемом издании, рекомендованном в действующем списке ВАК;

- в 4 тезисах докладов на научных конференциях;
- в 1 описании к патенту РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и трех приложений. Общий объем диссертации 140 страниц. Диссертация содержит 60 рисунков и 4 таблицы.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и научная новизна исследования, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

Первая глава посвящена сравнительному анализу существующих способов получения УДЧ и применяемого для этих целей оборудования.

Основная часть широко используемых сегодня способов представлена так называемыми химическими способами, предусматривающими «сборку» частиц из отдельных атомов. В результате такой сборки образуются фрактальные кристаллические частицы. Отмечено, что структурные дефекты, присущие таким УДЧ, приводят к достаточно быстрой деградации их свойств в процессе использования. Сами способы отличаются слабой повторяемостью результатов и весьма сложны в реализации.

Альтернативой химическим являются физические способы, подразумевающие диспергирование конденсированного вещества при подведении к нему энергии с высокой плотностью. Среди физических способов выделяется направление, основанное на диспергировании крупных частиц с последующим их каскадным делением вследствие рэлеевской неустойчивости.

Последняя группа способов наиболее интенсивно развивается в настоящее время. К ним, в частности, относятся электрический взрыв проводника, диспергирование материала мишени под действием мощного короткого лазерного или электронно-лучевого импульса, диспергирование под действием особых режимов работы вакуумного дугового разряда с интегрально-холодным катодом. Проведенный обзор литературы свидетельствует, что УДЧ, получаемые таким путем, имеют преимущественно аморфную структуру, что говорит об их более высокой поверхностной энергии и делает более устойчивыми к деградации в процессе использования.

Анализ существующих способов получения УДЧ позволяет выделить их общий недостаток, состоящий в разделении моментов синтеза частиц и их нанесения на поверхности, где предполагается их дальнейшая эксплуатация. Совмещение этих процессов устраняет необходимость в сложных мерах, препятствующих агломерации УДЧ при хранении. В наибольшей степени указанный недостаток проявляется при использовании в качестве конечного носителя полимерных материалов. Также следует отметить сложность обеспечения в этом случае достаточной адгезии нано-

симых УДЧ.

Проведенный обзор показал, что для получения УДЧ физическими методами требуется обеспечить на поверхности диспергируемого материала плотность мощности не менее 10⁷ Вт/м². Такие условия, в частности, реализуются в рельсовом ускорителе, принцип работы которого послужил основой для предложенного способа получения УДЧ. Несмотря на то, конфигурация рельсового ускорителя удачна для получения УДЧ одновременно с их нанесением на подложку, для достижения контролируемости и высокой производительности применения процесса она должна быть существенно переработана. В наибольшей степени это относится к расположению электродов и конструкции системы инициации разряда.

Реализация физических способов получения УДЧ подразумевает интенсивное — обычно импульсное — воздействие на поверхность диспергируемого вещества. Многие из таких способов требуют применения систем предварительного накопления энергии с последующим ее выделением в виде короткого электромагнитного импульса. Математический аппарат, используемый в настоящее время для расчета параметров таких систем, не позволяет учесть динамику активного сопротивления проводников при протекании по ним импульса тока сложной формы, что потребовало его доработки.

Во второй главе приведены теоретические основы нового подхода к описанию взаимодействия импульса электромагнитного поля произвольной формы с проводящей средой. Предложенный подход основан на спектральном представлении импульса длительностью T_P , падающего на ее поверхность. Рассмотрев бесконечную последовательность таких импульсов со скважностью Q, представим полученный сигнал в виде отрезка ряда Фурье: $H(t) \approx A_0 + \sum_{k=1}^N A_k \cos(k\omega_1 t + \varphi_k)$, где k — номер гармоники, N — количество учитываемых гармоник, A_k и φ_k — амплитуда и начальная фаза k-й гармоники, $\omega_1 = 2\pi/QT_P$ — частота первой гармоники. Распространяясь вглубь проводника, каждая k-я гармоника взаимодействует со средой, уменьшаясь по амплитуде в e раз на расстоянии, равном глубине проникновения Δ_k . В линейной изотропной среде значение напряженности магнитного поля на некоторой произвольной глубине h составит $H_1(t) \approx A_0 + \sum_{k=1}^N A_k e^{-h/\Delta_k} \cos\left(k\omega_1 t + \varphi_k + h\sqrt{\frac{\mu \gamma k \omega_1}{2}}\right)$, где μ и γ — магнитная проницаемость и проводимость среды. Последнее слагаемое в аргументе косинуса характеризует набег фазы электромагнитной волны, возникающий при ее распространении в проводящей среде.

Точность расчета с использованием приведенных зависимостей связана с выбором N и определяется отношением $\Delta \omega/Q$, где $\Delta \omega$ — ширина спектра одиночного импульса последовательности. Значение Q следует выбирать так, чтобы период импульсов оказывался больше группового времени задержки электромагнитной волны в среде. Для определения $\Delta \omega$ известен ряд практических критериев, однако все они

требуют предварительного расчета амплитудного спектра импульса на всем интервале $\omega > 0$, что невозможно при численном расчете в случае произвольной формы импульса. Указанная проблема устранена путем аналитического решения задачи о верхней оценке ширины спектра произвольного физического импульса.

Согласно принятому в работе определению, физическим импульсом называется непрерывная, дифференцируемая и ограниченная функция f(t), определенная и неотрицательная при $t \in [0; T_P]$, и принимающая нулевое значение на концах интервала (рис. 1, *a*). Очевидно, что f(t) удовлетворяет условиям Дирихле, и, следовательно, имеет спектр. Приняв равной $\Delta \omega$ ширину амплитудного спектра f(t), определенную по известному «амплитудному» критерию $\forall \omega \geq \Delta \omega^0 : A^0(\omega) \leq n A_{max}^0$, где $n \in (0; 1)$, а $A_{max}^0 = \sup (A^0(\omega))$ при $\omega \geq 0$, можно построить выражение, являющееся для нее верхней оценкой.

Для этого введена вспомогательная кусочно-линейная функция $\tilde{f}(t)$, аппроксимирующая f(t) (рис. 1, δ). С помощью преобразования по Лапласу найдена комплексная спектральная характеристика $\tilde{f}(t)$ и получено выражение для ее амплитудного спектра в виде:



Рисунок 1 — Определение функций f(t)
и $\tilde{f}(t)$ (a), аналитическое представление $\tilde{f}(t)$ на интервале времен
и $t \in (t_i; t_{i+1})$ (б)

С помощью оценочной фунции $\tilde{A}^{est}(\omega)$, такой, что $\forall \omega \geq 0 : \tilde{A}(\omega) \leq \tilde{A}^{est}(\omega)$, показано, что и ширина спектра $\Delta \tilde{\omega}$ для $\tilde{A}(\omega)$ окажется не больше ширины спектра $\Delta \tilde{\omega}^{est}$ для $\tilde{A}^{est}(\omega): \Delta \tilde{\omega} \leq \Delta \tilde{\omega}^{est}$. Для этого сделаны оценки сомножителей $u(\omega)$ и $v(\omega)$, показавшие, что в качестве оценочной функии пригодна $\tilde{A}^{est}(\omega) = \frac{1}{\omega} \sum_{i=1}^{N-1} |k_i| \Delta t$. В

качестве максимального значения функции $\tilde{A}^{est}(\omega)$ для применения амплитудного критерия при этом достаточно принять $\tilde{A}^{est}_{max} = \tilde{A}_{max} = \sup \tilde{A}(\omega)$.

Оценка ширины спектра $A(\omega)$ получена при устремлении $\Delta t \to 0$. Функция $\tilde{f}(t)$ при этом устремляется к f(t), а связанный с ней через интегральное преобразование Фурье амплитудный спектр $\tilde{A}(\omega) - \kappa A(\omega)$. Соответственно, оценка $\tilde{A}^{est}(\omega)$ устремляется к $A^{est}(\omega)$ и становится верхней оценкой для $\tilde{A}(\omega)$.

При $\Delta t \to 0$ каждый из коэффициентов k_i функции $\tilde{A}^{est}(\omega)$ устремляется к $f'(t_i)$, и предельный переход от суммы к интегралу дает: $\lim_{\Delta t\to 0} \tilde{A}^{est}(\omega) = A^{est}(\omega) =$ $= \frac{1}{\omega} \int_0^{T_P} |f'(t)| dt$. При этом $A_{max} = A(0)$, а само A(0) равно площади под кривой f(t), следовательно, $A_{max} = A(0) = \int_0^{T_P} f(t) dt$, и для определения верхней оценки $\Delta \omega^{est}$ достаточно решить неравенство:

$$A^{est}\left(\Delta\omega^{est}\right) \le nA(0) \Rightarrow \frac{1}{\Delta\omega^{est}} \int_{0}^{T_{P}} |f'(t)| dt \le n \int_{0}^{T_{P}} f(t) dt$$

Отсюда, с учетом того, что $\Delta \omega \leq \Delta \omega^{est}$, получено окончательное выражение для оценки:

$$\Delta \omega \leq \int_{0}^{T_P} |f'(t)| dt / n \int_{0}^{T_P} f(t) dt.$$

Построенная оценка оказывается удобной, поскольку, в отличие от всех известных критериев, не требует предварительного определения спектральных характеристик импульса. Она пригодна как для непрерывных, так и для квантованных сигналов, получаемых, например, при использовании цифровых измерительных приборов. Оценка не требовательна к вычислительным ресурсам, что делает возможным ее применение на каждом шаге численного расчета.

Адекватность оценки ширины спектра с помощью полученного выражения проверена путем сравнения с известными аналитическими решениями для сигналов, соответствующих предельным случаям ее применимости.

Применение описанного подхода позволяет рассчитать изменение формы произвольного импульса магнитного поля при увеличении расстояния от поверхности вглубь проводника. Пример такого расчета для прямоугольного импульса приведен на рис. 2.

Из рисунка видно, что с изменением расстояния от поверхности вглубь проводника форма импульса изменяется существенно. Изменение формы импульса магнитного поля отражает динамику распределения энергии по сечению проводника, которое, в свою очередь, однозначно связано с распределением плотности тока.

Рассматривая динамику распределения плотности тока по сечению проводника, можно определить также потери энергии в нем, т. е., зависимость его сопротив-



Рисунок 2 — Эволюция формы прямоугольного импульса магнитного поля с увеличением расстояния вглубь проводящей среды (кривая 1 соответствует форме импульса на поверхности среды, глубина растет с увеличением номера кривой)

ления от времени. Для расчета сопротивления, по аналогии с классической теорией взаимодействия гармонического электромагнитного поля с веществом, вводится понятие эффективной глубины проникновения электромагнитного поля в проводник Δ_{eff} . Под этой глубиной понимается расстояние от поверхности проводника, на котором действующее значение напряженности магнитного поля и однозначно связанная с ним плотность тока проводимости уменьшатся в *e* раз.

Определена формула для расчета этой величины: $\Delta_{eff} = h \left(\ln \left(H_0 / H_1 \right) \right)^{-1}$, где $H_0 = \sqrt{A_0^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N A_k^2}$ — действующее значение напряженности магнитного поля на поверхности проводника, а $H_1 = \sqrt{A_0^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \left(A_k e^{-h/\Delta_k} \right)^2}$ — ее действующее значение на некоторой произвольной глубине h. В предельном случае, т. е., при гармоническом воздействии, полученная формула для Δ_{eff} переходит в классическую.

Для примера в таблице приведены значения Δ_{eff} в медь для различных моментов времени t при протекании прямоугольного импульса тока длительностью 10^{-4} с. Здесь же приведены значения удельного сопротивления на единицу длины ρ_P для круглого медного проводника диаметром 5 мм для тех же моментов времени, рассчитанные с учетом Δ_{eff} . Приведенные результаты получены при численном расчете в среде MATLAB.

Из таблицы видно, что сопротивление проводника за время протекания по нему импульса тока изменяется в несколько раз. Сравнение полученных значений удельного сопротивления со значениями для того же проводника, рассчитанными для воздействия в виде постоянного тока ($\rho_{DC} = 9,17 \cdot 10^{-4}$ Oм/м) и первой гармоники того же импульса ($\rho_{AC} = 1,96 \cdot 10^{-3}$ Oм/м), показывает их отличие также в несколько

Таблина
тастица

<i>t</i> , c	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}
$\Delta_{eff} \cdot 10^{-3}$, м	0,26	$0,\!37$	0,64	1,50
$\rho_P \cdot 10^{-3}, \mathrm{Om/m}$	4,60	$3,\!33$	$2,\!04$	$1,\!09$

раз. Эти отличия становятся критичными при наблюдаемых в импульсных технологических системах токах амплитудой 10⁴...10⁶ А, поскольку их учет существенно влияет на распределение мощности между элементами.

Предложенный метод использован при выборе параметров силовых токоподводов в ходе разработки нелинейной математической модели системы питания технологической установки.

В третьей главе описан предложенный способ получения ультрадисперсных частиц с одновременным их нанесением на подложку. Получение УДЧ происходит путем дипергирования материала электродов в импульсном газовом разряде, перемещающемся по их поверхности под действием собственного магнитного поля.

Между основными электродами 1 (рис. 3) с помощью системы предварительной ионизации инициируется основной разряд 2. Взаимодействие тока основного разряда с магнитным полем тока *I*, протекающего по электродам, приводит к перемещению разряда 5 вдоль поверхности электродов. Для обеспечения горения разряда только с рабочей поверхности электродов, между ними помещена диэлектрическая вставка 3.



Рисунок 3 — Схематичное изображение процесса диспергирования материала электродов при перемещении по ним разряда под действием собственного магнитного поля

Плотность мощности, выделяющейся на электродах в разряде подобного типа, достаточна для их поверхностного оплавления 6. Неустойчивости оплавленной поверхности приводят к образованию капель материала электродов 7, которые в результате газодинамических процессов приобретают ускорение 8 в направлении подложки 4 и закрепляются на ней 9.

Основная часть капель распределяется под небольшими углами относительно нормали к поверхности электродов. Поэтому, для повышения эффективности сбора диспергированного вещества, эти поверхности расположены параллельно друг другу на одном уровне. Поверхость подложки также параллельна рабочим поверхностям электродов.

Система предварительной ионизации состоит из двух острийных электродов, расположенных вблизи рабочих поверхностей основных. Острийные электроды включены параллельно вторичной обмотке повышающего трансформатора. Инициация основного разряда происходит при подаче на вторичную обмотку трансформатора импульса высокого напряжения, вследствие чего происходит искровой пробой двух промежутков между парами основных и острийных электродов.

Неравновесные процессы в плазме разряда и на поверхности электродов, а также протекание импульсного тока через элементы системы — крайне сложны. Их можно описать, только выделив отдельные части и сделав ряд допущений. В частности, описание инициации и горения основного разряда возможно с помощью нелинейной математической модели, которой соответствует эквивалентная электрическая схема замещения, представленная на рис. 4.



Рисунок 4 — Эквивалентная электрическая схема замещения, иллюстрирующая математическую модель процессов инициации и горения основного разряда

В предложенной схеме замещения C0 — суммарная емкость накопителя энергии, L1 и R1 — индуктивность и активное сопротивление токоподводов и рабочей части основных электродов, L3 и R3 — индуктивность и активное сопротивление вторичной обмотки выходного повышающего трансформатора источника питания системы предварительной ионизации, L2 и R2 — индуктивность и активное сопротивление плазмы основного разряда, $U_D(t)$ — ее противо-ЭДС, R_S — активное сопротивление плазмы инициирующего разряда. Инициирующий пробой приэлектродных промежутков моделируется замыканием ключа K1 в момент времени t = 0. Переход от режима предварительной ионизации к устойчивому существованию основного разряда соответствует замыканию ключа K2 в момент $t = t_1$.

После инициирующего пробоя по пути $C0-L1-R1-R_S-R3-L3$ начинает протекать ток предварительно заряженного емкостного накопителя. При этом часть энергии накопителя расходуется в приэлектродных промежутках, приводя к разогреву газа в них и объемному расширению разогретых областей. Достигая температуры порядка $4 \cdot 10^3$ K, газ приобретает проводимость. Это приводит к появлению на внешних границах разогретых областей потенциала основных электродов. При достижении критического отношения напряженности электрического поля между разогретыми областями к расстоянию между ними происходит пробой, и основная часть тока накопителя начинает протекать по пути $C0-L1-R1-R2-L2-U_D(t)$.

Описание тепловых процессов в газе при указанной схеме инициации разряда производилось на основе разработанной двумерной математической модели, основанной на нестационарном уравнении теплопроводности. С помощью численной реализации данной модели в среде ANSYS определена динамика распределения температуры газа с учетом нелинейного характера температурной зависимости его теплофизических свойств.

Динамика мощности, выделяющейся в инициирующем разряде, определялась с помощью параметра R_S описанной выше электрической схемы замещения. В свою очередь, значение R_S определялось на основании известной температурной зависимости. Описание геометрии области, для которой решалась тепловая задача, и пример результата численного решения приведены на рис. 5. На рисунке цифрами обозначены граничные условия: 1, 2 — конвективный вынос газа, 3 — отсутствие теплового потока (осевая симметрия), 4 — постоянная температура. Критерием успешной инициации основного разряда выбрано достижение в точке C значения температуры газа $4 \cdot 10^3$ К.

Выбор прочих параметров элементов схемы замещения потребовал дополнительных оценок. В частности, значение R1, которое нелинейно зависит от протекающего тока, определялось с учетом Δ_{eff} по описанной выше методике. Динамика L3 определялась с учетом эффекта гистерезиса в ферритовом магнитопроводе с воздушным зазором, который после инициации основного разряда переходит в режим глубокого насыщения. Величины L1 и R3 рассчитывались по традиционным методикам на основе геометрии этих элементов. Значение C0 устанавливалось в пределах 20...500 мкФ. Начальные приближения величин R2, L2 и $U_D(t)$ выбраны на основе сведений о дуговом разряде из литературных источников.

С помощью совместных численных экспериментов на предложенных моделях определены параметры схемы замещения, при которых достигается требуемое рас-



Рисунок 5 — Описание геометрии (a) и результаты численного моделирования процессов (b) в приэлектродных областях при инициации основного разряда

пределение энергии между ее элементами. С учетом данных параметров разработана и создана экспериментальная технологическая установка для получения УДЧ металлов.

Контроль соответствия между процессами в моделях и экспериментальной установке осуществлялся путем сопоставления напряжения $U_{AB}(t)$ на основных электродах и тока $i_1(t)$ в разрядном контуре, для измерения которых установка была оснащена специально разработанной системой диагностики.

Данные, полученные в ходе экспериментов, хорошо согласуются с расчетами на предложенных моделях. На рис. 6 приведен пример экспериментальной и расчетной зависимостей $U_{AB}(t)$. Сравнение серии таких пар, соответствующих различным сочетаниям параметров, показывает их отличие не более чем на 10%, что говорит об адекватности предложенной модели электромагнитных процессов в системе питания технологической установки.

Экспериментально показано, что t_1 зависит от высоты диэлектрической вставки D_1 и ее толщины a_1 , а также параметров расположения вспомогательных электродов a_3 и D_3 , что подтверждает адекватность описания механизма инициации основного разряда.

Выбранная конструкция системы предварительной ионизации и ее источника питания обеспечила надежную инициацию основного разряда в течение 10⁴ циклов работы установки без необходимости в обслуживании. Специально разработанная

14



Рисунок 6 — Пример зависимостей $U_{AB}(t)$, полученных экспериментальным (1) и расчетным (2) путем

геометрия диэлектрической вставки обеспечила ее длительное функционирование, несмотря на оседающие в процессе работы слои материала электродов.

Четвертая глава посвящена исследованию режимов работы экспериментальной установки и определению связи ее параметров с размерами УДЧ, получаемых на поверхности подложки.

Диагностика подложек производилась методом сканирующей зондовой микроскопии с помощью приборов серий NTegra и Certus. Все эксперименты выполнялись по единой методике, что обеспечило их повторяемость и достоверность получаемых результатов. В качестве подложек использовалось предметное стекло с нормированной шероховатостью 5 нм, а также различные полимерные материалы. В основном сканировались участки поверхности подложек размером 5×5 мкм либо 1,5×1,5 мкм при разрешении $10^3 \times 10^3$ точек. Математическая обработка результатов сканирования производилась в средах NOVA и Gwyddion.

Проведенные эксперименты показали, что характерный размер d частиц, получаемых на подложке, преимущественно зависит от начального напряжения накопителя U_0 и его емкости C_0 , высоты диэлектрической вставки D_1 , а также расстояния между поверхностями электродов и подложки D_4 . Эти параметры определяют также кучность распределения частиц относительно нормали к поверхности электродов.

При этом отклонение параметров установки от полученных с помощью численного моделирования существенно влияет на количество и параметры получаемых УДЧ. В частности, изменение *R*1 на 50% приводит к тому, что количество наблюдаемых на подложке частиц уменьшается в 10 раз. Таким образом, экспериментально подтверждается адекватность предложенной методики расчета динамики сопротивления проводника при протекании по нему импульсного тока.

Расстояние D_4 в экспериментах изменялось в пределах 20...110 мм. При меньших D_4 энергия частиц оказывалась достаточной для разрушения поверхности подложки. На рис. 7 приведены примеры гистограмм распределения частиц по характерному размеру d для различных D_4 . Сравнение серии таких гистограмм показало,



Рисунок 7 — Распределение получаемых УДЧ по размеру при расстоянии между подложкой и электродами 55 мм (a) и 75 мм. Размер области сканирования — 5 × 5 мкм (b)

что с увеличением D_4 происходит уменьшение d, а сами УДЧ более плотно группируются по размеру. При этом удельный объем частиц на единицу площади поверхности подложки изменяется несущественно. Такое поведение частиц говорит об их каскадном делении.

Анализ приэлектродных процессов показал, что первичные диспергированные капли оказываются заряженными, поэтому наиболее вероятным механизмом каскадного деления представляется рэлеевская неустойчивость. В пользу этого говорит также то, что при $D_4 > 110$ мм d перестает изменяться, однако начинает уменьшаться количество наблюдаемых УДЧ. Это объясняется остановкой деления при уменьшении заряда частиц ниже критического. Уменьшение количества частиц может быть связано с потерей ими значительной части кинетической энергии, что препятствует их закреплению на подложке.

Серии экспериментов по диспергированию электродов из железа, никеля и титана позволили установить, что различные сочетания указанных параметров установки позволяют получать на поверхности подложки УДЧ с размерами в диапазоне 10...500 нм. При этом получаемые частицы аморфны, что существенно повышает их поверхностную энергию, а также адгезию к поверхности всех исследованных полимерных материалов.

Высокая поверхностная энергия УДЧ, полученных на полимерных подложках с помощью предложенного способа, подтверждена путем исследования адгезии к ним лакокрасочных покрытий. Показано, что при $D_4 > 40$ мм прикрепляющиеся к подложке УДЧ увеличивают ее поверхностную энергию, изначально составляющую приблизительно $3 \cdot 10^{-2}$ H/м, до значения 0,6 H/м, характерного для металлов.

Присутствие капель различного размера в продуктах диспергирования материала электродов позволяет выделить два механизма увеличения адгезии. Крупные капли с размерами около 100 нм внедряются под поверхность полимера, увеличивая ее кривизну и эффективную площадь. Более мелкие — химически взаимодействуют со свободными связями полимерных цепей на поверхности, образущимися при импульсном воздействии плазмы разряда и, вероятно, механическом воздействии ударной волны.

При $D_4 > 50$ мм прекращается деформирование полимерных подложек толщиной более 10 мкм. В совокупности со значительной поверхностной энергией наносимых УДЧ это позволяет использовать предложенную технологию для получения износоустойчивых и высокоактивных каталитических слоев на мембранах твердополимерных водородных топливных элементов.

В заключении сформулированы основные научные и практические результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, которые состоят в следующем:

- 1. Предложен и исследован новый способ получения УДЧ проводящих материалов;
- 2. Создан экспериментальный образец технологической установки, реализующей этот способ;
- 3. Показано, что в зависимости от параметров установки и ее источника питания, с ее помощью возможно получение УДЧ с размерами в диапазоне 10...500 нм;
- 4. Разработан метод расчета активного сопротивления элементов технологической установки с учетом сложной формы импульса протекающего по ним тока;
- 5. Разработана система измерения импульсов тока малой длительности и высокой амплитуды для диагностики процессов в технологической установке;
- Разработаны математические модели процессов инициации основного разряда с помощью системы предварительной ионизации и его дальнейшего существования;
- 7. Проведены экспериментальные исследования режимов работы установки и определена их связь с параметрами получаемых УДЧ;
- 8. Показана возможность нанесения получаемых ультрадисперсных частиц напрямую на поверхности (в том числе — полимерных материалов), где они в дальнейшем будут использоваться;
- 9. Показана возможность применения разработанной технологии для улучшения адгезии полимерных материалов.

Основные публикации, в которых отражены результаты диссертации

- 1. Самсонов Д. С. Разработка математической модели рельсотронного ускорителя масс для получения тонких пленок различных материалов // 12-я научная молодежная школа по твердотельной электронике «Физика и технология микро- и наносистем». СПб: 10-11 октября 2009 г. С. 66–67.
- 2. Гончаров В. Д., Самсонов Д. С. Спектральный метод определения эффективной глубины проникновения тока для сигналов несинусоидальной формы // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2010. № 4. С. 28–32.
- 3. Гончаров В. Д., Самсонов Д. С., Фискин Е. М. Исследование процессов в цепях питания устройств инициации разряда в рельсотронном ускорителе // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2010. № 6. С. 70–74.
- 4. Гончаров В. Д., Самсонов Д. С., Грачева И. Е. и др. Технология повышения адгезии полимерных материалов // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2011. № 9. С. 81–88.
- 5. Гончаров С. В., Самсонов Д. С. Разработка технологии для получения наноматериалов с использованием рельсотронного ускорителя // 65-я научно-техническая конференция СПбГЭТУ. СПб: 20-27 апреля 2010 г. С. 304–305.
- Самсонов Д. С. Расчет изменения во времени сопротивления проводника при протекании через него тока произвольной формы // Современные проблемы электроники и связи — IX Всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. Иркутск: 26 мая 2010 г. С. 260–261.
- Самсонов Д. С. Плазменная технология повышения адгезионной способности поверхностей с использованием ультрадисперсных материалов // 13-я научная молодежная школа по твердотельной электронике «Физика и технология микро- и наносистем». СПб: 12-13 ноября 2010 г. С. 72.
- 8. Пат. 2471884 РФ, МПК⁷ С23С 14/24. Способ обработки поверхности материалов и устройство для его осуществления / Гончаров В. Д., Самсонов Д. С., Фискин Е. М. Опубл. 10.01.2013. Бюл. №1. 30 с.