

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Самсонов Дмитрий Сергеевич

ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Специальность: 05.09.10 – Электротехнология

Научный руководитель: д. т. н., профессор кафедры ТОЭ СПбГЭТУ Гончаров Вадим Дмитриевич

Санкт-Петербург 2014 г.

Актуальность темы: анализ рынка УДЧ





Структура производства нанопорошков по размеру наночастиц (источник: Abercade)



Более 40% рынка занимают порошки с размером частиц **менее 30 нм**. Они обладают наилучшей каталитической активностью. Стоимость таких УДЧ благородных металлов – более \$1000 за 1 грамм.

Проблемы современных технологий производства, хранения и применения УДЧ

- 1. Агломерирование при хранении (получение и использование УДЧ разнесены во времени);
- 2. Агломерирование после нанесения (низкая адгезия);
- **3.** Высокая себестоимость получения (малая производительность систем и высокая стоимость оборудования);
- **4.** Фрактальная кристаллическая структура (получены химическими методами);
- 5. Высокая стоимость хранения и нанесения (хранение в специальных ПАВах).

Перспективные физические методы получения УДЧ

Основа – создание условий для деления заряженных капель предварительно расплавленного материала за счёт релеевской неустойчивости.

Получаемые т. о. частицы аморфны, что существенно повышает их каталитическую активность.

- Импульсное лазерное излучение^{*}
- Импульсный электровзрыв проводника**
- P=10⁹ Вт/см² P=10⁸-10⁹ Вт/см²
- Модулированный вакуумный дуговой разряд с интегрально-холодным катодом^{***} Р=10⁸ Вт/см²

Подобные плотности мощности можно получить только с использованием предварительно запасенной энергии, расходуя ее в коротком импульсе мощностью ~10МВт.

Существующие методы не позволяют наносить слои УДЧ напрямую на подложку (в частности, полимерную) с высокой адгезией и производительностью. Подобную плотность мощности также получают в рельсовых ускорителях плазмы, конструкция которых послужила прототипом создаваемой установки.

^{* «}Физика, микро- и нанотехнологии портативных топливных элементов» // А. Г. Забродский, УФН, 2006, т.174, №4, с. 444-449

^{**} Регулирование характеристик электровзрывных ультрадисперсных порошков // Назаренко О.Б. Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: Тр. VI Всеросс. (между-нар.) конф. – М.: МИФИ, 2003. – С. 395.

^{***} Вакуумный метод получения порошков // Барченко В. Т., Гончаров В. Д., Лисенков А. А., «Вакуумная техника и технология», СПб, 2009. – т. 19, №3

Конструкция рельсового ускорителя (РУ)

Обобщенная конструкция (а) и схема разрядного контура (б) традиционого рельсового ускорителя*



1 – накопитель энергии; 2 – электроды-рельсы; 3 – ускоряемое тело или плазменный сгусток; 4 – инициирующая перемычка; 5 – изоляторы; 6 – оболочка; 7, 8 – коммутирующие ключи; *R*, *L* – сопротивление и индуктивность цепи

Достоинства

- Интенсивная эрозия материала электродов при перемещении разряда вдоль их поверхности;
- Высокая плотность мощности на поверхности электрода порядка 10⁷...10¹⁰ Вт/см²;
- <u>Малая глубина оплавления</u> электродов, обусловленная малостью времени действия разряда на единицу поверхности электродов;
- <u>Прямое нанесению УДЧ</u> на поверхность подложки вследствие высокая кинетическая энергия продуктов эрозии способствует.

Недостатки

- Малая площадь сечения канала, что снижает площадь осаждения;
- <u>Низкая производительность</u> из-за большого времени между циклами работы, обусловленного применяемыми схемами инициации разряда.

Процесс эрозии электродов РУ перспективен для получения УДЧ с характерным размером в диапазоне 5...100 нм, однако обеспечение приемлемого выхода и производительности процесса требует существенной модификации традиционной конструкции.

Цель и задачи исследования

Цель: 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.

Задачи:

1. Разработать способ диспергирования проводящих материалов;

2. Создать экспериментальную технологическую установку, реализующей 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 исследование морфологии поверхностей с нанесенными на них УДЧ;

6. Экспериментально определить связь режимов работы технологической установки с параметрами получаемых УДЧ.

Выводы по 1 главе

1. Существующие методы не позволяют эффективно наносить УДЧ на подложку с хорошей адгезией, что требует развития новых подходов к данной задаче;

2. Наиболее оптимальный путь развития — физическая технология, использующая самостоятельное каскадное деление предварительно созданной капли. Например, вследствие эффекта релеевской неустойчивости;

3. Получение УДЧ размером менее 500 нм требует воздействия на материал интенсивного потока энергии. Удовлетворительная адгезия обеспечения высокая энергия получаемых частиц для. Сочетание требуемых свойств присуще рельсовому ускорителю. существующие конструкции таких систем не вполне пригодны из-за того, что образующиеся УДЧ просто попадают с одного рельса на другой. Таким образом, для эффективного синтеза УДЧ требуется их существенная модификация;

4. Эффективное получение УДЧ будет достигаться при значительной длине пробега разряда по поверхности электродов РУ, при сохранении постоянства его свойств. Это предъявляет высокие требования к системе питания РУ, которая должна обладать возможностью хорошего согласования с разрядом и формирования при этом импульса тока заданной формы. Таким требованиям отвечают системы питания на основе ОИЛ;

5. Протекание в технологической системе импульсных токов малой длительности приводит к нестационарному характеру их индуктивности и активного сопротивления. Аппарат расчета таких систем на сегодня развит слабо и требует дополнительной разработки;

6. Низкая производительность Применение широко распространенных систем инициации основного разряда, использующих электрический взрыв проводника, не позволит достичь удовлетворительной производительности РУ при получении УДЧ, поскольку они требуют обслуживания после небольшого количества циклов работы. Выходом из данной ситуации может стать применение систем инициации разряда путем предварительной ионизации разрядного промежутка.

Метод расчета взаимодействия импульсов сложной формы с проводящими материалами

1. Представим негармоническую функцию, описывающую сигнал, отрезком ряда Фурье: $H(t) = A_0 + \sum A_{mk} \cos(k\omega_1 t + \varphi_k)$

- 2. Каждую из гармоник представим в виде комплексной амплитуды, для которой известно решение уравнения Гельмгольца;
- По аналогии введем понятие эффективной глубины проникновения на которой действующее значение напряженности магнитного поля ослабляется в е раз;
- 4. Вычислим действующее значение напряженности магнитного поля на поверхности среды и на некоторой глубине:



Сопротивление проводника*, рассчитанное разными способами:

t _p , c	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴
Δ_{eff} , мм (медь)	0,26	0,37	0,64	1,50
ρ _р 10 ⁻³ , Ом/м	4,60	3,33	2,04	1,09

 $\rho_{DC} = 9,17 \cdot 10^{-4} \text{ OM/M} - \text{по постоянному току}$ $\rho_{AC} = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ OM/M} - \text{по гармоническому току с T=10^{-4} c}$ При токах в 10⁴...10⁶А отличие значений напряжения на контуре

может достигать 600В при напряжении накопителя в 2500 В

* Расчет произведен для круглого медного проводника диаметром 5 мм

Верхняя оценка ширины спектра физического импульса по амплитудному критерию

Сформулируем амплитудный критерий в следующем виде:

$$\forall \, \omega \geq \Delta \omega^{0} : A^{0}\left(\omega\right) \leq n \cdot A^{0}_{max}, \, n \in (0;1), \, A^{0}_{max} = \sup\left(A^{0}\left(\omega\right)\right), \, \omega \geq 0$$

Оценка ширины спектра при этом примет вид:

$$\Delta \omega^{est} \leq \int_{0}^{T} \left| f'(t) \right| dt / n \int_{0}^{T} f(t) dt$$



Достоинства предложенной оценки:

- Удобна: не требует предварительного расчета спектральных характеристик сигнала, в отличие от других известных критериев;
- Пригодна как для непрерывных, так и для кусочно-линейных функций
- Не требовательна к вычислительным ресурсам: может использоваться совместно с FFT;

Адекватность оценки проверена путем сравнения с известными аналитическими решениями для сигналов, соответствующих предельным случаям ее применимости



Динамика активного сопротивления проводника при протекании импульса тока сложной формы



Предложенный подход позволяет существенно сократить время расчета переходного процесса в проводнике, нагруженном импульсным током.

Выводы по 2 главе

1. Предложена методика верхней оценки ширины спектра произвольного физического импульса, не требующая предварительного расчета его спектральных характеристик. Использование данной методики позволяет упростить процесс численного решения задач, требующих ограничения ширины спектра, позволяя при этом существенно экономить вычислительные ресурсы. Предложенная методика реализована в виде численного алгоритма в среде MATLAB;

2. Предложен новый подход к описанию взаимодействия импульса электромагнитного поля сложной формы с проводящей средой. Данный подход основан на спектральном представлении импульса произвольной формы и решении классической задачи о распространении в проводящей среде гармонической электромагнитной волны, описываемой уравнением Гельмгольца. С помощью предложенного похода введено понятие эффективной глубины проникновения в проводник импульса магнитного поля произвольной формы Δ_{eff}, на которой действующее значение напряженности магнитного поля и однозначно связанная с ним плотность тока проводимости уменьшатся в е раз;

3. Приведен пример расчета динамики активного сопротивления проводника на единицу длины с учетом Δ_{eff} во время протекания по нему прямоугольного импульса тока сложной формы. Сравнение результатов данного расчета со значениями сопротивления того же проводника, рассчитанными для воздействия в виде постоянного тока и первой гармоники того же импульса, показало их отличие в несколько раз. Поскольку такие отличия становятся критичными при токах амплитудой 10⁴...10⁶ А, наблюдаемых в импульсных технологических системах, расчет элементов таких систем требует учета Δ_{eff};

4. Применение методики определения динамики сопротивления проводника с учетом Δ_{eff} позволяет отказаться от прямого решения системы уравнений Максвелла и получить его в виде нелинейного сосредоточенного параметра. Такая возможность делает данную методику перспективной для применения в программных комплексах, предназначенных для моделирования процессов в электрических цепях, существенно расширяя их функционал при использовании импульсных воздействий.

Модификация конструкции РУ для получения УДЧ



- 1 сечение канала; 2 электроды-рельсы; 3 боковые стенки; 4 направление сжатия;
- 5 диэлектрическая вставка между электродами; 6 подложка, на которую осаждаются УДЧ

Диэлектрическая вставка **5** предусмотрена для обеспечения существования разряда только на плоскости электродов, расположенной напротив подложки.

Модифицированная конструкция позволяет существенно увеличить выход УДЧ за счет увеличения площади взаимодействия продуктов эрозии и подложки.

Схема процесса диспергирования материала электродов



1 – основные электроды; 2 – основной разряд; 3 - диэлектрическая вставка; 4 – подложка для осаждения УДЧ;
5 – перемещение разряда вдоль поверхности электродов; 6 – поверхностное оплавление электродов; 7 – образование капель материала электродов; 8 – ускоренное перемещение капель в направлении подложки и их каскадное деление;
9 – закрепление УДЧ на подложке.

Установить причинно-следственные связи между отдельными параметрами описанной технологической системы без достаточно подробного исследования происходящих в ней процессов не представляется возможным. Вместе с тем, знание таких связей позволит создать ее реализацию, обеспечивающую достаточную контролируемость количества и размера получаемых УДЧ, а также их распределения по области нанесения. Большое количество параметров, влияющих на результат, не позволяет приступить сразу к экспериментальным исследованиям, поэтому начальные приближения этих параметров должны быть определены путем математического моделирования.

Система инициации разряда

В основе – увеличение проводимости газа при повышении его температуры.



1 – основные электроды, 2 – диэлектрическая вставка, дополнительные, 3 – вспомогательные острийные электроды



Температурная зависимость удельной проводимости плазмы азота*

Применение приведенной выше системы позволит увеличить производительность системы за счет сокращения интервала между рабочими циклами.

Моделирование процесса инициации основного разряда: постановка задачи

В основе – нестационарное уравнение теплопроводности: div λ grad $T = -c_{\rho} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v}$ grad $T \right) + Q$



Краевые условия:

 2 – конвективный вынос газа
 3 – отсутствие теплового потока (осевая симметрия)
 4 – постоянная температура Для описания динамики температуры газа использована твердотельная модель с поправкой на «лучистую» теплопроводность*



Теплопроводность плазмы азота: 1 – контактная; 2 – лучистая

Критерий успешной инициации – достижение в точке С температуры T=4·10³ К

Моделирование процесса инициации основного разряда: результаты

Для оценка времени достижения условий инициации проведена серия численных расчетов динамики распределения температуры газа в приэлектродной области при постоянном во времени энерговкладе.



Результаты расчета при общем энерговкладе 10 Дж и D1=3мм

Серия подобных экспериментов позволила установить, что предложенный способ инициации реализуем, а также определить оценочное значение эквивалентного сопротивления плазмы инициирующего разряда *R*_e.

Моделирование процессов в системе питания разряда: схема замещения

Описание инициации и существования основного разряда возможно при помощи нелинейной математической модели, которой соответствует эквивалентная электрическая схема замещения:



Значения параметров элементов схемы замещения:

С₀ – суммарная емкость накопителя энергии; L₁, R₁ – индуктивность и активное сопротивление токоподводов и рабочей части основных электродов; L₂, R₂ – индуктивность и активное сопротивление плазмы основного разряда; L₃, R₃ – индуктивность и активное сопротивление вторичной обмотки выходного повышающего трансформатора источника питания системы предварительной ионизации; U_D(t) – противо-ЭДС основного разряда; R₃ – активное

ионизации; **U**_D(**t**) – противо-ЭДС основного разряда; **K**_S – активное сопротивление плазмы инициирующего разряда; **K**₁ – ключ, моделирующий иницирующий пробой приэлектродных промежутков; **K**₂ – ключ, моделирующий переход от режима предварительной ионизации к устойчивому существованию основного разряда; основного разряда.

- L1 и R3 задавались на основе оценок по традиционным методикам с учетом предположительной геометрии этих элементов;
- R1, нелинейно зависящее от протекающего тока, определялось с учетом Δ_{eff} по предложенной методике;
- Динамика *L3* определялась с учетом эффекта гистерезиса в ферритовом магнитопроводе повышающего импульсного трансформатора с воздушным зазором;
- Начальные приближения L2, R2 и U_D(t) выбраны на основе сведений о дуговом разряде из литературных источников;
- *R*_s определялось из решения описанной тепловой задачи с учетом изменяющегося в зависимости от *i*₃(*t*) вклада мощности в инициирующий разряд.

С помощью совместных численных экспериментов на предложенных моделях определены параметры схемы замещения, при которых достигается требуемое распределение энергии между ее элементами. С учетом данных параметров разработана и создана экспериментальная технологическая установка для получения УДЧ металлов.

Экспериментальная установка для получения УДЧ металлов

Общий вид установки

Источник питания системы предварительной ионизации





 электроды; 2 – вставки из диспергируемого материала;
 диэлектрическая вставка;
 фиксаторы С помощью разработанной установки проведена серия экспериментов, направленных на проверку адекватности созданных математических моделей по критерию соответствия расчетных данных экспериментальным.

Процессы в системе питания основного разряда: сравнение модели с экспериментом

Данные, полученные в ходе экспериментов, хорошо согласуются с расчетами на предложенных моделях (отличие не более чем на 10%). Это говорит об адекватности предложенной модели электромагнитных процессов в системе питания технологической установки.



Сравнение экспериментальной (1) и расчетной (2) зависимости напряжения на электродах от времени



Экспериментальная зависимость времени инициации основного разряда t_1 от высоты диэлектрической вставки D_3 при равных U_0 в сравнении с результатами численного моделирования

Наличие адекватных моделей позволяет **предсказывать** поведение технологической системы при изменении ее параметров в широких пределах.

Процессы в системе питания разряда: результаты экспериментального исследования

Система основных электродов экспериментальной установки во время и после окончания существования основного разряда



Динамика *U*_{*AB*}(*t*) при изменениии *U*_{*o*} с 1,75·10³ В (**1**) до 1,5·10³ В (**2**)







U_{AB}, B

2

- Изменяется крутизна спада U_{AB}(t) на этапе существования инициирующего разряда,
- Время t, изменяется незначительно;
- Количества энергии, выделившейся на *R*_s, близки.

Процессы в системе питания разряда: результаты экспериментального исследования (продолжение)

Динамика *U*_{*AB*}(*t*) при успешой (1, D1 = 2,5 мм) и неуспешной (2, D1 = 5 мм) инициации основного разряда, C0 = 3·10⁻⁴ Ф



Выводы по 3 главе

1. Предложена модификация конструкции канала рельсового ускорителя, позволяющая существенно увеличить площадь сбора продуктов эрозии вещества электродов;

2. На основе данной модификации предложен способ получения УДЧ, позволяющий наносить их на подложку непосредственно во время синтеза. Динамика энерговклада в вещество электродов определяется большим количеством параметров, что приводит к необходимости моделирования процессов в системе для начального выбора значений этих параметров перед ее экспериментальной реализацией;

3. Теоретические оценки и основанные на них математические модели процессов в системе позволили установить начальные приближения для значений ее параметров, при которых происходит инициация и перемещение основного разряда вдоль поверхности электродов. Мощность, выделяющаяся на них при этом, оказывается достаточной для их оплавления и интенсивной эрозии путем образования заряженных капель материала. Предварительные оценки соотношения размеров капель и их заряда показали, что существует возможность их дальнейшего каскадного деления;

4. С учетом полученных приближений параметров системы разработана и создана экспериментальная установка для получения УДЧ металлов. Исследование процессов, происходящих в ней, позволило подтвердить адекватность созданных моделей, что позволяет предсказывать поведение технологической системы при изменении ее параметров в широких пределах.

Диагностика размеров УДЧ на подложке



СЗМ-профиль поверхности чистой подложки (а) и подложки с нанесенными на ее поверхность УДЧ (б)



Профиль поверхности стекла с проникшими вглубь УДЧ D4 = 20 мм, U0 = $2,4 \cdot 10^3$ B, C0 = $3 \cdot 10^{-4}$ Ф

- 1 Частицы проникают на глубину до 40 нм;
- 3 Частицы меньших размеров осаждаются на поверхности подложки;
- 2 поток плазмы разряда «заглаживает» неровности стекла.

При D4=20мм частицы начинают повреждать подложку; при D4>110мм частицы не закрепляются на поверхности

Распределение УДЧ на подложке по характерному размеру



Распределение УДЧ по размеру при расстоянии между подложкой и электродами 55 мм (а) и 75 мм (б)

С0=300 мкФ; U0=2 кВ; D1=1,5мм

Воздействие разряда на электроды



30мм

Результаты нанесения УДЧ на подложку



С0=300 мкФ; U0=2 кВ; D3=1,5мм; D4=75мм

Пористая структура



С0=300 мкФ; U0=2 кВ; D3=1,5мм; D4=85мм

Выводы по 4 главе

- 1. Показано, что с помощью физической реализации предложенного способа можно получать УДЧ размером от 10 нм до 500 нм;
- 2. Показана возможность нанесения получаемых ультрадисперсных частиц напрямую на поверхности (в том числе полимерных материалов), где они в дальнейшем будут использоваться;
- Экспериментально определены режимы работы установки которые позволяют её использовать для улучшения адгезии полимерных материалов;
- Показано, что ультрадисперсные частицы, нанесённые на поверхности твердополимерных мембран водородных топливных элементов могут быть использованы как катализаторы химических реакций.

Научная новизна работы

 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;

3. Предложен метод определения верхней оценки ширины спектра физического импульса произвольной формы, не требующий предварительного расчета спектра сигнала.

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 $\Delta \omega \leq \int_0^{T_P} \left| f'(t) \right| dt / n \int_0^{T_P} f(t) dt$, где f(t) - функция, описывающая импульс, а $n \in (0; 1)$ — доля 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.

Спасибо за внимание!