

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОФИЗИКИ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

МАКСИМОВ АРТЕМ ДМИТРИЕВИЧ

Управление процессом синтеза наночастиц методом искрового разряда

01.04.13 – Электрофизика, электрофизические установки

Научно-квалификационная работа

Научный руководитель:

В.Н.С., К.Т.Н.

И.В. Бекетов

Екатеринбург
2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1 ФИЗИЧЕСКИЕ ГАЗОФАЗНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ. ПРИЕМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ.....	8
1.1 Метод взрыва проволоки.....	8
1.2 Метод лазерного синтеза нанопорошков	9
1.3 Метод испарения мишени электронным пучком	9
1.4 Выводы к первой главе.....	10
Глава 2 СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО РАЗРЯДА	12
2.1 Механизмы синтеза наночастиц методом искрового разряда	12
2.2 Концептуальная реализация метода.....	13
2.3 Применение метода искрового разряда	16
Глава 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ.....	19
3.1 Общее устройство экспериментальной установки.....	19
3.1.1 Генератор запускающих импульсов (ГЗИ).....	22
3.1.2 Высоковольтный блок питания	24
3.1.3 Система очистки газа от кислорода	24
3.1.4 Испарительно-конденсационный объем.....	26
3.2 Выводы к третьей главе.....	27
Глава 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ УСТАНОВКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМЫХ НАНОПОРОШКОВ	28
4.1 Влияние электрических параметров контура на скорость синтеза и морфологию наночастиц	28
4.1.1 Влияние энергии разряда на скорость синтеза нанопорошков	29

4.1.2 Влияние энергии разряда на морфологию наночастиц.....	31
4.2 Выводы к четвертой главе.....	34
Глава 5 ИЗМЕРЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИСКРОВОГО КОНТУРА УСТАНОВКИ	36
5.1 Схемы реализации высоковольтных измерений	36
5.1.1 Компенсированный омический делитель.....	37
5.1.2 Емкостно-омический делитель напряжения с последовательным включением элементов	38
5.1.3 Пояс Роговского	41
5.2 Измерение параметров контура.....	42
5.2.1 Измерение зарядного напряжения на накопителе	43
4.3.2 Измерение напряжения на разрядном промежутке и определение энергии, подведенной к каналу разряда и электродам	44
5.2.3 Построение математической модели и нахождения электрических параметров искрового промежутка.....	46
5.3 Определения энергетического вклада энергии в искровой разряд по модели тока.....	48
4.4 Определения энергетического вклада энергии в искровой разряд по модели тока.....	52
4.5 Выводы к четвертой главе.....	55
Глава 6 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ РАЗРЯДНЫХ ПЯТЕН НА ЭЛЕКТРОДАХ	56
6.1 Нанесение пятен разрядов на электроды установки	57
6.2 Получение карт рельефа пятен разрядов с помощью интерференционного анализатора поверхности.....	58
6.3 Исследование характера эрозии электродов	60

6.3.1 Сравнительный анализ кратеров	61
5.3.2 Проведение тестов на тип распределения диаметров	65
6.3.3 Высотные характеристики пятен	69
6.4 Реставрация снимков интерференционного анализатора поверхности.	71
6.4.1 Алгоритм восстановления снимков интерполяционными методами..	72
6.4.2 Подробный анализ кратеров по восстановленным данным	77
6.5 Выводы к пятой главе	79
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	81
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	83

ВВЕДЕНИЕ

В современной науке и технике нанотехнологии занимают одну из ведущих позиций. Существует правило соответствия материалов к классу нано: размер материала в одном как минимум из измерений не должен превышать 100 нм. При таком малом масштабе наноматериалы проявляют уникальные физические, химические и биологические свойства, которые отличаются от свойств отдельных атомов или объемного вещества. Одним из таких наноматериалов являются наночастицы. За последние несколько десятилетий произошел взрыв в исследованиях наночастиц из-за их потенциального применения в таких областях медицины, электроники, катализа и т. д.

Развитие технологических применений наноразмерных частиц в виде нанопорошков стимулирует целенаправленное развитие и совершенствование методов их получения. Разработка производительных высокотехнологичных и надежных методов получения слабоагрегированных нанопорошков с заданными характеристиками (дисперсность, фазовый состав, степень агрегации, морфология) является приоритетной фундаментальной задачей.

В настоящее время разработаны многочисленные методы получения наночастиц. Как основанные на химических реакциях [1,2], так и на физических принципах [3-5]. Для получения частиц с размерами в диапазоне 1-10 нм и узким распределением по размерам набор методов ограничен, и такие частицы получают в основном золь-гель методом [6]. Однако данный метод является химическим, поэтому получаемые наночастицы загрязнены продуктами реакций и являются сильноагрегированными. К настоящему времени до конца не использованы возможности физических газо-фазных методов синтеза наночастиц, имеющих ряд преимуществ перед химическими методами. Одними из главных преимуществ является чистота получаемого нанопорошка, которая определяется как правило чистотой исходного материала. Газо-фазный синтез позволяет получать порошки, состоящие из

сферических слабоагрегированных наночастиц имеющих кристаллическую структуру, которая оказывается более предпочтительной для последующего применения [7].

Одним из перспективных и универсальных газо-фазных методов получения наночастиц с размерами в единицы нанометров является синтез наночастиц в процессе искрового разряда в газе [8]. В основе принципа работы данного подхода лежит эрозия проводящих электродов под действием искровых разрядов с последующей конденсации образовавшихся паров в нанокристаллиты. Высокие скорости расширения паров приводят к быстрому снижению их концентрации, что в свою очередь ведет к их быстрому охлаждению и конденсации в наночастицы. Метод искрового разряда схож по получаемому продукту с методами лазерного испарения и испарения материала электронным пучком. Однако оба последних метода сложны в исполнении, а во-вторых, обладают ограниченными возможностями, например, в плане получения металлов и полупроводниковых материалов.

Универсальность метода искрового разряда обусловлена возможностью использования в качестве электродов различных проводящих и полупроводниковых материалов [10-11]. При соответствующем выборе условий синтеза метод позволяет получать наночастицы с размерами 1-10 нм и узким распределением по размерам со стандартным геометрическим отклонением 1,3-1,6. Кроме того, импульсно периодический режим работы, с возможностью регулирования частоты от нескольких герц, до десятков килогерц, позволяет использовать метод как для наработки небольших партий нанопорошков, так и в качестве источника наночастиц в аддитивных технологиях.

В 2011 г. в лаборатории импульсных процессов ИЭФ УрО РАН создан первый прототип установки синтеза наночастиц методом искрового разряда и в последующие годы получал развитие включающие различные модернизации и модификации. На текущий момент 2023 г., получено значительное количество данных, касаемых особенностей и результатов

синтеза наночастиц при различных условиях генерации, что позволяет систематизировать все параметры экспериментальной установки и вывести зависимости характеристик получаемых наночастиц от устанавливаемых параметров. Кроме того, разработаны подходы к изучению различных физических особенностей метода, такие как приэлектродное падение потенциала, а также характер эрозии материала электродов.

Целью квалификационной работы является суммировать все результаты проведенных экспериментов за последние несколько лет и тем самым систематизировать все параметры установки для управления характеристиками синтезируемых наночастиц и производительностью метода.

Для этого решены следующие задачи:

1. Проведен анализ литературных источников, для сравнения метода искрового разряда с другими газофазными методами. А также анализ перспективности применения метода в различных областях.
2. Проведено экспериментальное получение различных оксидов металлов, и проведены РФА и БЭТ анализы продуктов синтеза.
3. Проанализированы энергетические параметры экспериментальной установки и оценено количество энергии затрачиваемое на получение весовой единицы наночастиц для разных металлов.
4. Разработана методика экспресс анализа характера эрозии электродов под действием искровых разрядов, в целях оценочного исследования влияния различных параметров установки на производительность.

Глава 1 ФИЗИЧЕСКИЕ ГАЗОФАЗНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ. ПРИЕМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ

Для того, чтобы иметь сравнение метода искрового разряда, были проанализированы несколько физических газофазных методов синтеза наночастиц, отличающиеся как по производительности, так и по дисперсности получаемых материалов. Были рассмотрены метод взрыва проволоки, как наиболее производительный, а также метод лазерной абляции и испарения мешени электронным пучком, как методы с наибольшей дисперсностью получаемых нанопорошков.

1.1 Метод взрыва проволоки

Электрическим взрывом проволоки (ЭВП) называют явление взрывообразного разрушения металлического проводника при прохождении через него импульса тока большой плотности ($j=10^4-10^6$ А/мм²). Под действием этого импульса часть материала испаряется, а часть разлетается в виде жидких капель. После чего происходит охлаждение продуктов разрушения, и образуется нанодисперсный порошок. Размер получаемых частиц 80-100 нм. Этот метод обладает производительностью 40 – 800 г/ч и имеет энергозатраты 2-50 кВт ч/кг. [8,12]

Достоинством метода является: возможность получения порошков как металлов и сплавов, так и простых химических соединений: оксидов, нитридов, сульфидов и карбидов; частицы имеют сферическую форму, порошки слабо агрегированы, высокая производительность; простота оборудования.

К недостаткам можно отнести: широкое распределение частиц по размеру; в порошке имеются частицы крупных размеров; возможность

получения нанопорошков только тех металлов, из которых можно сделать проволоку.

1.2 Метод лазерного синтеза нанопорошков

Лазерный синтез [13] заключается в испарении мишеней заданного состава лазерным излучением с последующей конденсацией паров в потоке несущего газа. В этом случае, размеры наночастиц могут быть достаточно малы, примерно 10 нм, что обусловлено коротким временем их роста из-за быстрого охлаждения до 1000 °С в течение менее 1 мс в потоке несущего газа. Более того, несущий газ разделяет сконденсированные жидкие капли, а также препятствует формированию твердых агломератов за счет припекания друг к другу наночастиц с расплавленной поверхностью. Образовавшиеся твердые наночастицы связываются друг с другом под действием слабых Ван-дер-Ваальсовских сил, образуя слабосвязанные агрегаты, в основном при прохождении циклона и на фильтре. Однако такие агломераты легко разрушаются при прессовании нанопорошка или при воздействии на него ультразвука. Метод обладает низкой производительностью, порядка 20 г/ч. Получаемые частицы имеют размер от 10 до 20 нм.

Метод можно отнести способу получения наночастиц с довольно малыми размерами. Однако метод имеет недостатки в виде дорогостоящего оборудования, а также невозможностью синтеза металлических наночастиц из-за требования низкой отражающей способности испаряемой мишени.

1.3 Метод испарения мишени электронным пучком

Создание ускорителей электронов с мощностью пучка 1-400 кВт в непрерывном режиме с плотностью тока электронного пучка до 10 А/см² и высокой плотностью мощности до 10 МВт/см² [14] позволило использовать

их для испарения различных материалов и получения из них нанодисперсных порошков.

При использовании ускорителей с высокой энергией электронов (более 1 МэВ) возможно испарение мишеней в газе высокого давления, что упрощает вопросы охлаждения паровой фазы и сбора образовавшегося порошка. В работе [14] при мощности непрерывного пучка, выводимого в атмосферу в 45 кВт, достигнута производительность наработки нанопорошков SiO_2 в 6 кг/час при энергозатратах по энергии пучка 7,5 кВт ч/кг. По этим показателям использованный ускоритель значительно превосходит все известные установки с использованием метода ЭВП и лазерного излучения.

Так же этот метод развивается и в Институте электрофизики УрО РАН [15]. На данный момент производительность составляет 5 г/ч а размер частиц достигает от 15 до 20 нм при энергозатратах 1 кВт ч/г.

Метод можно назвать достаточно универсальным, способным нарабатывать как крупные партии нанопорошков, так и малые, но с большей удельной поверхностью. Тем не менее, у данного метода возникает необходимость в защите персонала и измерительного оборудования от радиационного воздействия вызванного тормозным излучением электронов.

1.4 Выводы к первой главе

Рассмотренные выше методы используются в ИЭФ УрО РАН. Их характеристики покрывают практический полный спектр потребностей применения наночастиц, как от высоко производительных методов, с диаметром синтезируемых наночастиц до 20-100 нм., так и до низко производительных методов, но со средними размерами наночастиц от 10-20 нм. Однако в литературе [16] описано возможное применение еще более дисперсных наночастиц с размерами в единицы нанометров. Метод

испарения электронным пучком можно использовать для синтеза таких наночастиц, однако при этом сильно страдает производительность метода. Одним из более приемлемых методов получения таких наночастиц является метод искрового разряда. Подробное его описание и сравнение с вышеописанными методами будет произведено в следующей главе.

Глава 2 СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО РАЗРЯДА

Методом искрового разряда генерируются наночастицы в диапазоне размеров, где квантовые эффекты становятся существенными, от атомных кластеров до 20 нм. Средним размером частиц можно управлять, регулируя параметры процесса. Распределение частиц по размерам как правило является логнормальным с геометрическим стандартным отклонением около 1,35. Это обеспечивает достаточную однородность размеров для многих применений. Частицы, полученные методом искрового разряда, имеют сходство с частицами, полученными методом лазерной абляции, который также имеет ограничения связанные с производительностью. Однако метод искрового разряда более рентабелен, так не нуждается в дорогостоящем лазере и для испарения мишеней используется гораздо более доступное высоковольтное оборудование. Более того, скорость синтеза методом искрового разряда довольно просто масштабируется, благодаря параллельной работе нескольких испарительных камер и использования большого числа разрядных промежутков [17]. Но тем не менее скорость синтеза единичной установки в классическом исполнении остается низкой. Поэтому вопрос о повышении производительности остается до сих пор актуальный.

2.1 Механизмы синтеза наночастиц методом искрового разряда

Как и при лазерной абляции, в методе ИР для синтеза наночастиц используются только материалы мишени без использования дополнительных прекурсоров, однако в методе ИР возможно применять только проводящие материалы. Это ограничение компенсируется за счет последующего преобразования металлов/полупроводников в оксиды или соединения на этапе формирования аэрозоли. Получаемые наночастицы обычно являются кристаллическими и не содержат поверхностно-активных веществ, а также

прекурсоров. Такая особенность позволяет проводить исследования внутренних характеристик, без влияния поверхностного слоя, что имеет решающее значение для наноразмерных материалов.

Для перевода исходного материала наночастиц используется энергия искры, происходящей между металлическими электродами, которые и являются исходным материалом. Под действием краткосрочного тока разряда, поверхность электродов оплавляется, а некоторая часть переходит в состояние пара. Количество испаренного материала зависит как от энергии искры, так и от теплофизических параметров электродов. Далее пары металла электродов быстро расширяются в пространстве и за счет адиабатического охлаждения мгновенно конденсируются в наночастицы.

Поскольку большее количество энергии уходит на расплавление материала и ионизацию межэлектродного промежутка, и лишь малая часть затрачивается на испарение, то именно это является основной причиной низкой производительности.

2.2 Концептуальная реализация метода

Схема наиболее простой в реализации конфигурации установки синтеза наночастиц искровым методом (рисунок 2.1) представляет из себя два электрода с приложенным потенциалом через которые продувается газ-носитель. При достижении напряжения пробоя на электродах, происходит разряд через промежуток с последующим испарением материала электродов и его конденсацию в наночастицы.

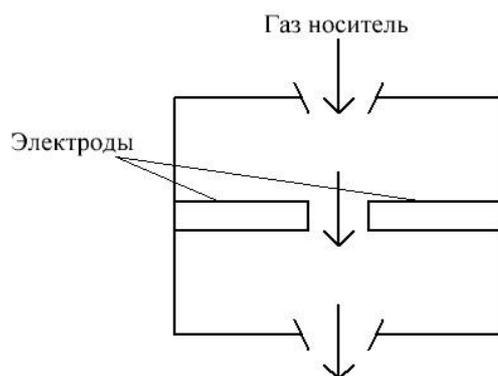


Рисунок 2.1 – Устройство простейшего генератора наночастиц электроискровым методом

Под действием потока газа носителя, образованные наночастицы выносятся из разрядной камеры и накапливаются на коллекторе.

Питание установки, как правило осуществляется по схеме, представленной на рисунке 2.2.

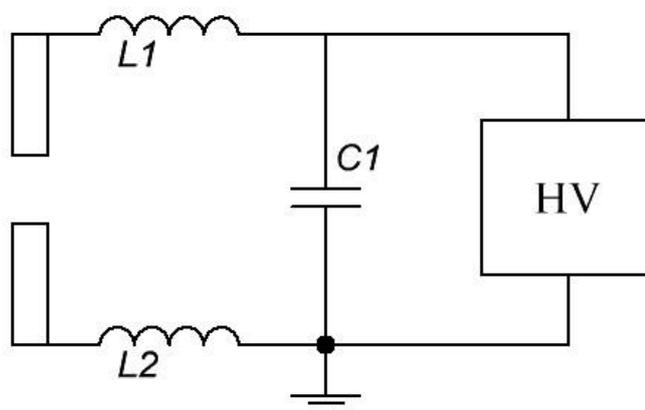


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема работы электрической составляющей электроискрового генератора наночастиц

Принцип работы данной схемы основан на плавной зарядке конденсатора $C1$ до напряжения пробоя межэлектродного зазора при давлении газа несколько больше атмосферного. Вследствие разряда, происходит коммутация разрядной цепи с высвобождением энергии конденсатора в электродный промежуток. Поскольку в разрядной цепи

всегда имеется паразитная индуктивность, представленная на схеме элементами $L1$ и $L2$, то напряжение и ток цепи будут осциллировать. А так как, ток источника высокого напряжения HV , как правило, недостаточно высокий, то разряд не переходит в дуговой после образования плазменного канала.

Наша лабораторная установка, несколько отличается от классической концепцией. Схема представлена на рисунке 2.3. Отличительной особенностью является горизонтальное положение электродов, а также применение дополнительного сведенного электрода в качестве управляющего. Такая конфигурация ряд преимуществ. Во-первых, горизонтальное положение обеспечивает большую поверхность испарения, что снижает потребность в частом регулировании межэлектродного расстояния. Во-вторых, использование четырех электродов позволяет получать сложные интерметаллические соединения. В-третьих, использование центрального электрода в качестве управляющего обеспечивает более надежный пробой искровых промежутков и управление частотой следования разрядов.

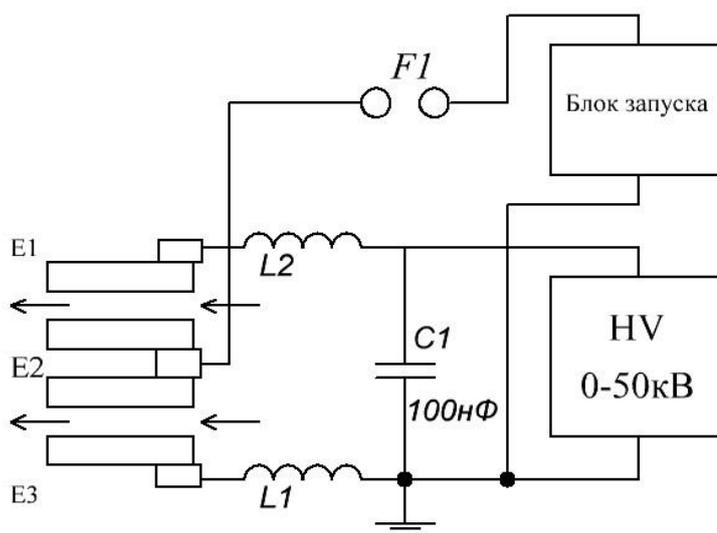


Рисунок 1.3 – Принципиальная электрическая схема лабораторной установки

2.3 Применение метода искрового разряда

Метод искрового разряда стал универсальным и недорогим газофазным методом получения чистых наночастиц без дополнительных примесей. Благодаря своим положительным качествам, метод с каждым годом находит все больше и больше применений. Отдельно отмечается применение в производстве микроэлектронике и медицине, благодаря высокой удельной поверхности и малому геометрическому отклонения распределения диаметров синтезируемых наночастиц.

Одним из применений является синтез гетерогенные нанопористых покрытия, создаваемые путем осаждения наночастиц, синтезируемых методом ИР, на подложки. Исследования показали, что такие пленки перспективны для катализа, поглощения и преобразования энергии, изготовления батарей, электрохимических элементов и датчиков [18]. Поскольку метод искрового позволяет легко получать композиции наночастиц, это облегчает изготовление новых многофункциональных наноструктур. Например, композиты Au-TiO₂, синтезированные методом ИР, выступили в качестве эффективных фотокатализаторов расщепления воды [19].

Аддитивное производство посредством аэрозольного или кластерного осаждения представляет собой еще одну ключевую область применения. Сфокусированное осаждение наночастиц позволяет печатать функциональные наноструктуры для электроники, датчиков и устройств преобразования энергии [20.]. Синтезируемые наночастицы методом ИР имеют особенность в виде наличия статического заряда, тем самым позволяя фокусировать их в определенной конфигурации, под действием электрических полей, на подложки с рисунком. [21] Другой исследовательской группой продемонстрировано применение метода ИР в 3D-печати микроэлектронных компонентов, таких как проводящие линии и резисторы [22, 23]

Метод ИР также находит применение в медицине и смежных областях. Неорганические наночастицы широко используются в биомедицинских исследованиях. Эти частицы необходимы для терапии и диагностики, включая биосенсоры и лекарства, а также для доставки лекарственных препаратов к пораженным местам в организме. Однако наночастицы также могут оказывать вредное воздействие на клеточном уровне. Метод ИР позволяет нивелировать этот недостаток, благодаря высокой удельной поверхности синтезируемых наночастиц, тем самым уменьшая необходимое количество наночастиц для проведения терапий. К примеру исследовательская группа Бёна использует метод ИР в своих исследованиях в этих областях и демонстрирует положительные результаты применения. В исследованиях было продемонстрирована возможность синтезировать неорганические – органические нанокompозиты используя ИР. [24]. Такой подход может позволить получать полностью биосовместимые наночастицы, которые смогут найти широкое применение в протезировании и имплантировании. В работе [25] представлено сравнение применения наночастиц полученных разными электрофизическими методами, в том числе методом ИР. Как было указано в публикации, исследуемые наночастицы магнетита полученные методом ИР имеют в ассамблее около 10% наночастиц в форме плоских дисков, которые можно применять в магнитомеханической терапии, но только в случае нахождения способа отделения этой фракции от основной массы.

Кроме уже указанных областей применения также стоит упомянуть изготовление сенсоров [26, 27], бактерицидные покрытия, [28] , смазочные материалы [29, 30] , исследования атмосферы [31], водородные ячейки [32] и суперпарамагнетики [33]. Стоит отметить пригодность метода для фундаментальных исследований в области нанонауки, благодаря возможности синтеза высокооднородных, чистых наночастиц, идеально подходящих для исследования особых свойств материалов, проявляющихся только при достижении наноуровневой структуры.

2.4. Выводы ко второй главе

Проведенный литературный обзор метода искрового разряда позволяет сделать некоторые выводы, относительно его актуальность. В целом, метод искрового разряда демонстрирует себя как универсальный, способ синтеза наночастиц, дополняющий другие газофазные методы. Продолжающиеся усилия по повышению скорости производства наночастиц и интеграции в другие устройства могут обеспечить еще более широкое промышленное применение. А доступность метода и высокая чистота получаемых материалов, дает возможность активного внедрения наночастиц в современные технологические процессы.

Глава 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

В данной главе рассмотрены особенности конструкции экспериментальной установки и методика исследования получаемых образцов. Подробно описаны отдельные элементы установки и их взаимосвязь.

3.1 Общее устройство экспериментальной установки

Применяемую в экспериментах экспериментальную установку можно разделить на два блока. Первый – электронная часть, включающая в себя высоковольтный блок питания (ВВБП), генератор запускающих импульсов (ГЗИ), а также емкостной накопитель энергии разряда. Второй – разрядная часть, состоящая из разрядной камеры и системы сбора и сепарации нанопорошка. Кроме того, экспериментальная установка имеет компрессор для прокачки газа-носителя, с возможностью работать в замкнутом цикле, т.е. прокачивать один и тот же объем газа внутри камеры установки. Схематическое устройство установки представлено на рис. 3.1.

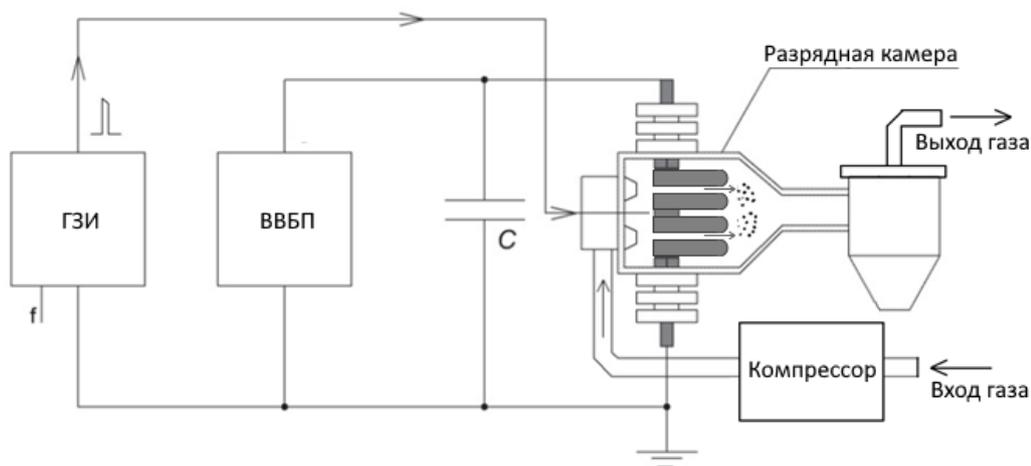


Рисунок 3.1 – схематическое устройство лабораторной установки
синтезе наночастиц методом искрового разряда

Электронная часть обеспечивает стабильные последовательные искровые разряды с определенной частотой между электродами, установленными в разрядной камере. ВВБП заряжает емкостной накопитель энергии разряда до напряжения от 0 до 20 кВ, с током зарядки до 100 мА. ГЗИ подает высоковольтные запускающие импульсы на центральную пару управляющих электродов с заданной частотой до 5 кГц, обеспечивая надежную инициацию искрового разряда. После подачи запускающего импульса, происходит коммутация емкостного накопителя через электроды. Под действием искрового разряда, электроды эродируют с образованием паров материала электродов. В последствии, пары материала электродов выводятся из разрядных промежутков под действием потока газа носителя и охлаждаясь, конденсируются в наночастицы. Однозначно сказать в какой момент происходит конденсация невозможно, однако в некоторых исследованиях предполагается, что конденсация происходит практически мгновенно после того, как пары металлов покидают разрядные промежутки [34].

Конструкция искровой камеры предполагает использование четырех электродов одновременно. Высоковольтный электрод, к которому подключена одна обкладка емкостного накопителя, заземленный электрод и два центральных запускающих электрода. Материал электродов обязательно должен проводить электрический ток, поэтому в качестве электродов выступают как правило металлы. Кроме того, не исключена возможность использования разных материалов электродов, с целью получения комплексных соединений. Изоляция тоководов обеспечивает максимальное рабочее напряжение, подаваемое на высоковольтный электрод, до 25 кВ в атмосфере воздуха и при нормальных условиях, и 10 кВ в атмосфере аргона.

Каждый электрод расположен параллельно друг-другу, рисунок X. Такое расположение позволяет увеличить площадь испаряемой поверхности, тем самым обеспечить более длительную стабильную работу установки при заданном напряжении без необходимости регулировать промежутки между

электродами длительное время. Кроме того, такая конфигурация создает небольшой эффект ускорения искрового разряда вперед, тем самым позволяет быстрее выводить пары испаренного материала из электродных промежутков.

Сформированные наночастицы уносятся из разрядной камеры в потоке газа-носителя и попадают на фильтр. Материал фильтра – пористая нержавеющая сталь. Средний диаметр пор составляет X микрон. Конструкция фильтра выполнена в виде цилиндра с входным трактом, расположенным в боковой стенке по касательному направлению. Таким образом обеспечивается аэродинамическая сепарация крупных осколков электродов и других загрязняющих частиц от чистого нанопорошка. Сбор нанопорошка реализован с помощью подвижной кольцевой щетки из фторопласта, расположенной на фильтре. Такая конструкция обеспечивает возможность сбора нанопорошка во время работы установки, без необходимости вскрывать и разгерметизировать камеру.

Для прокачки газа-носителя через камеру используется безмасляный компрессор с производительностью до 40 л/мин. Предусмотрена работа в замкнутом цикле, когда в камере используется один и тот же газ.

При получении металлического нанопорошка необходимо соблюдать условие наивысшей чистоты газа камеры. Даже малейшие значения парциального давления кислорода в газе могут значительно повлиять на итоговый образец. Поэтому, возникает необходимость дополнительной очистки газа от кислорода во время работы установки. Для этих целей применена пористая титановая губка, нагретая до 800° С. За счет процесса окисления титана до TiO и TiO₂, происходит очистка газа камеры, вплоть до X Па парциального давления кислорода, при давлении в камере 1,4 атм. Концентрация кислорода при этом составляет не более X г/л.

Производительность установки составляет порядка 100 мг/ч. В зависимости от материала электродов производительность может возрастать вплоть до 500 мг/ч. При этом удельная поверхность частиц варьируется в

пределах от 100 до 250 м²/г, то есть средний диаметр наночастиц не превышает 10 нм.

3.1.1 Генератор запускающих импульсов (ГЗИ)

ГЗИ построен по схеме обратного преобразователя с двумя последовательными коммутационными ключами, так называемая схема косоугольного моста (Рис. 3.2). Преимуществами этой схемы являются высокая надежность работы в условиях повышенных электромагнитных помех, а также, включенные в цепь диоды позволяют рекуперировать излишки энергии обратно в фильтрующий конденсатор, на входе преобразователя.

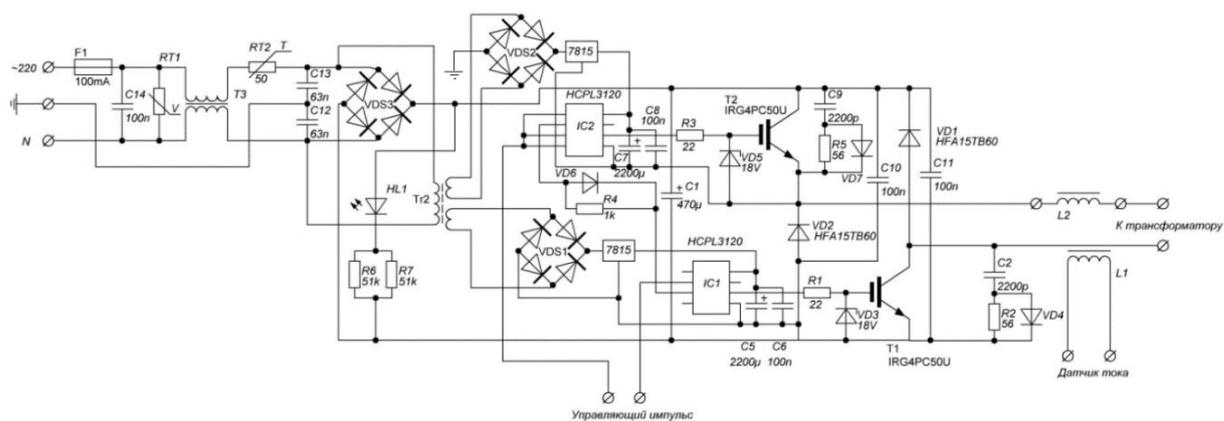


Рисунок 3.2 – Принципиальная схема инвертора ГЗИ

Управление ключами производится с помощью ШИМ. Длительность импульсов регулируется независимо от частоты ШИМ и составляет от 4, до 10 мкс. Частота устанавливается за счет подбора конденсатора колебательного контура ШИМ с фиксированной емкостью, и плавно регулируется потенциометром на приборной панели управления.

Защита схемы от перегрузок (Рис. 3.3) включает в себя ограничение максимального тока на первичном контуре, а также пороговое значение температуры рабочих ключей преобразователя. Обратная связь реализована

на триггерах Шмидта с использованием логических НЕ элементов. Максимальный импульсный ток первичного контура ограничивается 10 А, при этом температура ключей не превышает 70° С.

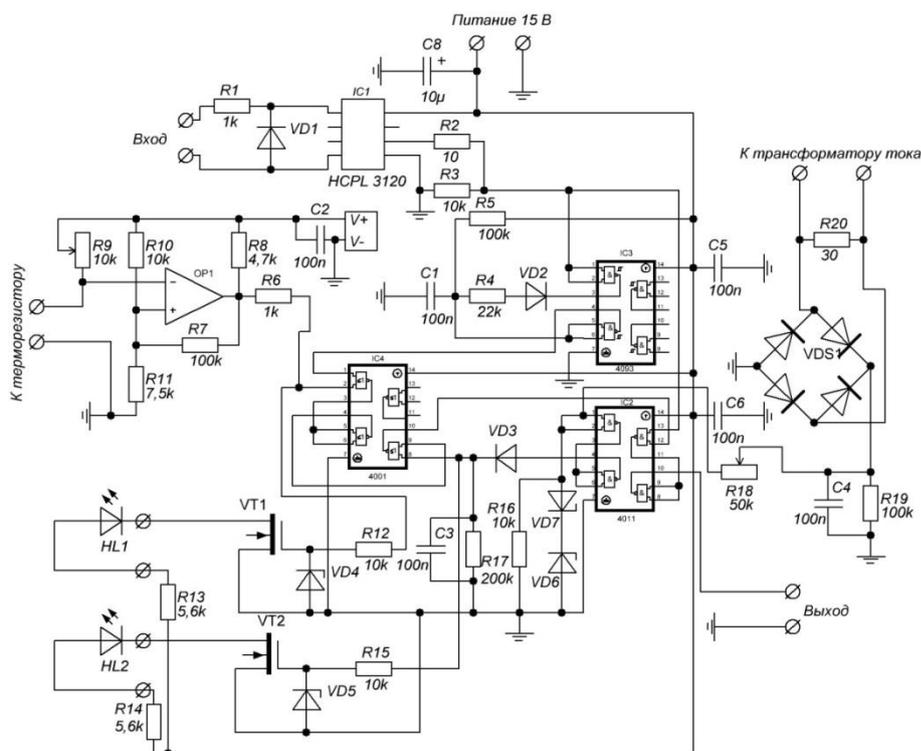


Рисунок 3.3 – Принципиальная схема защиты инвертора ГЗИ от перегрузок и перегрева.

Выходной каскад ГЗИ состоит из конденсатора, последовательно подключенного к высоковольтному трансформатору и обостряющего разрядника. Выходной каскад вместе с трансформатором установлены на отдельном блоке, и располагаются на удаленном расстоянии от электронного преобразователя напряжения и ВВБН, в целях снижения влияния электромагнитных помех на управляющие узлы.

3.1.2 Высоковольтный блок питания

ВВБП ВИП-50 выполнен по схеме полного моста. Максимальное выходное напряжение ограничивается 50 кВ, при максимально возможном токе 100 мА. Данный источник способен обеспечить частоту разрядов в 100 Гц, для накопителя емкостью 100 нФ и напряжения 10 кВ, при этом зарядка накопителя близка к линейной. Выходной каскад построен на основе последовательно соединённых умножителей напряжения, таким образом, конструкция предусматривает возможность уменьшения максимального напряжения, но при этом увеличить ток.

3.1.3 Система очистки газа от кислорода

В следствии довольно низкой производительности установки и высокой удельной поверхности нанопорошков, для получения металлических наночастиц необходимо обеспечить максимально возможную чистоту газа внутри камеры установки. Несмотря на то, что при работе используется газ высокой чистоты, на стенках камеры установки остается адсорбированный кислород, более того, после наработки материала, стенки камеры покрываются тонким слоем нанопорошка, что в свою очередь увеличивает поверхность адсорбции газа, что приводит, к еще большему количеству адсорбированного кислорода после декомпрессии камеры и регулировки межэлектродного расстояния. Во время работы происходит нагрев всей камере, что приводит к высвобождению кислорода со стенок и окислению получаемого образца.

Для избавления от кислорода в камере установки в процессе наработки материала, нами применена фильтрационная система, главным образом состоящая из трубчатой печи, наполненной титановой губкой, принципиальная схема которой приведена на рисунке 3.4.

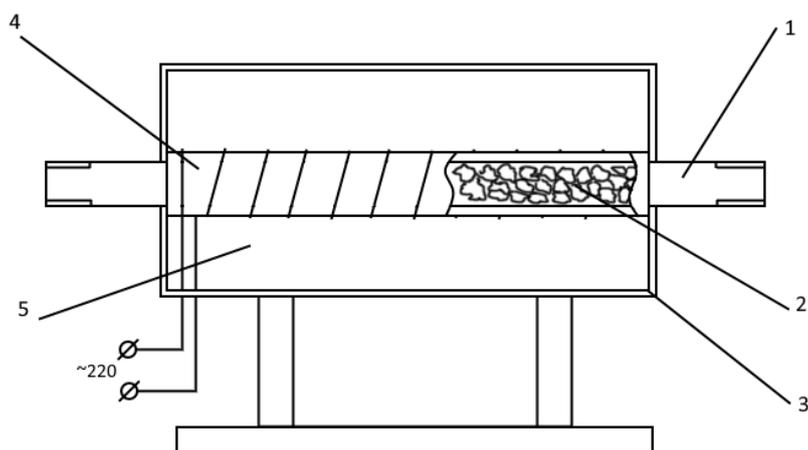


Рисунок 3.4: 1 – «нагревательная труба», 2 – титановая губка, 3 – кожух печи, 4 – нагревательный элемент на основе нихромовой проволоки, 5 – теплоизоляция из минеральной ваты.

В центральной трубе с нагревательным элементом, помещена пористая титановая губка. Нагрев титана в печи производится с плавным повышением температуры в целях равномерного прогрева печи и избегания разрушения нагревательного элемента, в следствии слишком быстрого температурного расширения. В качестве нагревающего элемента применена нихромовая проволока с диаметром 0.2 мм и длиной 0.5 м, намотанная на глиняное покрытие стальной трубы.

По мере нагрева титана происходит процесс окисления. Как указано в источнике [35]. При низких температурах, окислению подвергается внешний слой, с образованием TiO_2 по параболическому закону. По достижению температуры нагрева равной $800\text{ }^{\circ}C$ и больше, происходит скачкообразный рост скорости окисления титана. Такое явление объясняют возникновением слоя TiO между металлом и оксидной пленкой TiO_2 . В результате этого, внешний слой оксида отслаивается и, тем самым, освобождает доступ кислорода к TiO и металлическому титану в обход процесса диффузии газа через оксидную пленку. По мере продолжения нагрева титана при температуре выше $800\text{ }^{\circ}C$, процесс описанный выше повторяется.

3.1.4 Испарительно-конденсационный объем

Испарительно конденсационный объем представляет из себя камеру, изготовленную из нержавеющей стали с конструктивными креплениями электродов и системы сбора нанопорошка. Данный объем можно разделить на две части, выполняющие свой функционал, газоразрядная камера и циклонный сепаратор с фильтром нанопорошка.

В газоразрядной камере инициализируется искровой разряд между электродами, с последующим испарением материала электродов, по действием эрозии электрическим током. Конденсация испаренного материала, вероятно также происходит в газоразрядной камере.

Конструктивными особенностями являются возможность установки до четырех электродов внутри камеры. Изоляция токоведущих линий разрядного контура внутри камеры способна выдержать не более 25 кВ при атмосфере воздуха или чистого азота; при использовании в качестве атмосферы аргона, максимальное значение напряжение не должно превышать 10 кВ. Объем газоразрядной камеры составляет X л.

Циклонный сепаратор с фильтром, служит для сбора и разделения нанопорошка от крупных капель испаренного материала. Газ, несущий нанопорошок из разрядно камеры, заводится по касательной через ввод в цилиндрическом корпусе. В центральной части корпуса расположен фильтр из пористой нержавеющей стали со средним размером пор X мкм. Поскольку газ заводится по касательной и имеет некоторую скорость потока, крупные частицы и осколки, под действием центробежной силы не успевают осесть на фильтре и выпадают в бункере для сбора материала. Так как конструкция предполагает возможность смены бункеров сбора нанопорошка во время работы, без необходимости в разгерметизации объема установки, то перед сбором образцов имеется возможность заменить или очистить бункер от крупных осколков и частиц, выпавших в осадок. Сбор «чистого» материала

производится за счет механической чистки фильтра, с помощью подвижной щетки из фторопласта-4. Опавший с фильтра нанопорошок собирается в бункере, с последующей возможностью извлечения из камеры установки.

3.2 Выводы к третьей главе

Разработанная экспериментальная установка имеет довольно широкий диапазон регулирования параметров. Это позволяет в значительной степени влиять на характеристики получаемых наночастиц. Также особенностью используемой конструкции в отличие от прототипов других исследовательских групп является использование управляющего электрода, который наряду с катодом и анодом, также является источником материала для синтеза наночастиц. Такой подход позволяет не только управлять частотой следования искровых разрядов, но увеличить количество элементов при соконденсации паров до четырех, что в теории может позволить получить уникальные материалы с комплексной атомной структурой.

Также уникальным является ориентация электродов в пространстве. Благодаря горизонтальному положению, увеличивается площадь испаряемой поверхности, что замедляет скорость увеличения межэлектродного зазора и увеличивает стабильность инициации разряда, при продолжительном времени работы установки.

Глава 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ УСТАНОВКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМЫХ НАНОПОРОШКОВ

Для экспериментального наблюдения влияния параметров установки на результирующие образцы, в настоящей работе проведено несколько серий синтеза нанопорошков методом искрового разряда. Ключевым влияющим параметром во всех экспериментах являлось зарядное напряжение емкостного накопителя энергии. Кроме того каждая серия экспериментов проводилась с использованием разных материалов электродов, в целях составления характеристик синтеза определенных наночастиц. Помимо напряжения, также в некоторых экспериментах исследовалось влияние емкости накопителя, на скорость синтеза наночастиц.

4.1 Влияние электрических параметров контура на скорость синтеза и морфологию наночастиц

Для сравнения характера синтеза наночастиц, проведено экспериментальное сравнение массы получаемых образцов в зависимости от начальной энергии накопителя а также материала электродов. Для этого напряжение заряда емкостного накопителя C изменялось от 8 до 25 кВ в зависимости от величины разрядных промежутков. В качестве емкостного накопителя использовался один высоковольтный импульсный конденсатор 0,1 мкФ типа ИК 0,1-100. Разрядная цепь представляла собой RLC контур со средними значениями индуктивности 650 нГ и активного сопротивления 0,3 Ом. Инициирование искрового разряда в разрядных промежутках происходило при подаче импульса запуска от ГЗИ на промежуточный электрод. Частота следования разрядов f определялось частотой импульсов запуска и изменялось от 50 до 80 Гц. Количество разрядных импульсов во всех экспериментах устанавливалось приблизительно равным 10^5 .

Компрессор установки обеспечивал циркуляцию рабочего газа с расходом 70 л/мин. Порошки, извлеченные из фильтра установки анализировались методами БЭТ, РФА, ПЭМ. Площадь удельной поверхности полученных порошков определялась по низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ), TriStar 3000 (Micromeritics). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на рентгеновской установке D8 Discover X-ray Diffractometer (Bruker AXS) в медном излучении с длиной волны 1,54 А. Электронная микроскопия на просвечивающем электронным микроскопе JEM 2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

4.1.1 Влияние энергии разряда на скорость синтеза нанопорошков

В результате проведенных экспериментов получены зависимости выхода порошка и его дисперсности от энергии запасаемой емкостным накопителем С. Расчет энергии производился по формуле:

$$W_0 = \frac{U_0^2 C}{2}, \quad (4.1)$$

где U_0 – Зарядное напряжение. Все полученные значения были объединены на общем графике (Рис. 4.1). На рисунке 4.1 показано влияние W_0 на выход порошка m в фильтр установки. Где выход порошка m это масса порошка извлеченного из установки, отнесенная к количеству разрядных импульсов.

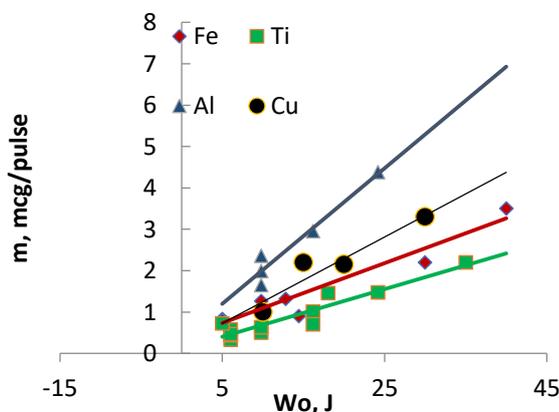


Рис. 4.1 Зависимости массы нанопорошка оксидов металлов за единичный импульс.

Экспериментальные зависимости приведенные на рис. 4.1 получены в следующих условиях: $C = 0.1 \text{ мсF}$; длина разрядного промежутка – 3 мм; частота разрядов – 33 Гц. Энергия W_0 изменялась за счет изменения напряжения заряда емкостного накопителя U от 8 до 22 кВ.

Как видно из Рис. 4.1 выход порошка оксида линейно увеличивается с ростом W_0 для всех металлов. Различие зависимостей для разных металлов обусловлено различием по теплофизическим характеристикам. Так при синтезе оксида Ti, при одинаковой энергии W_0 получен наименьший выход порошка. Наибольшие значения выхода получены при использовании электродов из Al. Полученные зависимости позволяют получить некоторый эрозионный ряд из металлов, использованных в экспериментах, в котором эрозионная стойкость увеличивается слева направо от Al к Ti. При этом наиболее тугоплавким металлом является Ti ($T_m = 1668 \text{ }^\circ\text{C}$), а Al имеет наименьшую температуру плавления ($T_m = 660 \text{ }^\circ\text{C}$). Другие металлы Cu и Fe имеют промежуточные значения температур плавления. Кроме того, выход порошка также связан с температурой кипения металла. В приведенном ряду металлов температура кипения также увеличивается от Al ($T_b = 2470 \text{ }^\circ\text{C}$) к Ti ($T_b = 3287 \text{ }^\circ\text{C}$)

Как следует из экспериментальных данных увеличение энергии W_0 приводит к монотонному увеличению выхода порошка. При увеличении W_0 и энергии выделяемой в разрядных промежутках усиливается эрозия поверхности электродов под воздействием разрядного тока, что, в свою очередь, приводит к увеличению выхода порошка. Максимальная достигнутая производительность получения порошка оксида Al составила 0,5 г/час (при $W_0 = 25 \text{ J}$, $f = 33 \text{ Гц}$). Увеличение частоты разрядов на порядок уже позволит увеличить производительность процесса синтеза до единиц грамм/час.

Таким образом, выход порошка определяется энергией запасаемой емкостным накопителем и эрозионной стойкостью материала электрода, при использовании более тугоплавких металлов выход порошка уменьшается.

4.1.2 Влияние энергии разряда на морфологию наночастиц.

Для всего ряда опробованных металлов получены зависимости влияния энергии запасенной емкостным накопителем W_0 на дисперсность порошков оксидов. Полученные зависимости приведены на рисунке 4.2.

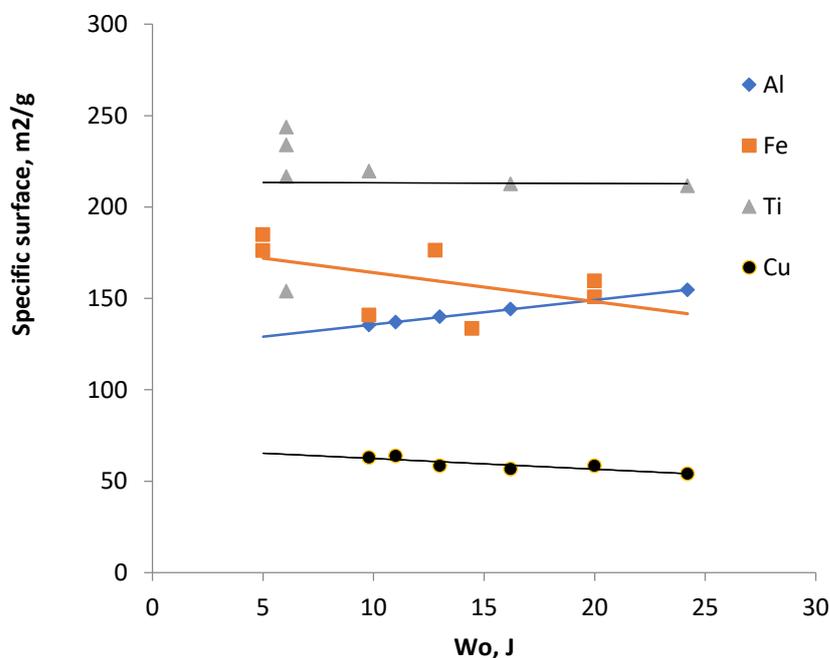


Рис. 4.2 – Графики зависимости величины удельной поверхности материалов при разных значениях начальной энергии.

В диапазоне энергий W_0 (5-25 Дж) наибольшей дисперсностью обладают нанопорошки оксида титана. Среднее значение удельной поверхности составляет 223 м²/г. В пересчете на среднеповерхностный диаметр частиц, такой порошок составлен из частиц – 5,2 нм. Зависимость дисперсности (удельной поверхности) от энергии W_0 очень слабая. Однако, для оксидов железа, меди и титана увеличение энергии W_0 приводит к

небольшому уменьшению удельной поверхности (укрупнению частиц порошка). При получении порошка оксида алюминия получена обратная зависимость – с увеличением энергии наоборот приводит к заметному увеличению удельной поверхности. Для объяснения такого поведения дисперсности разных металлов необходимо учесть в комплексе: теплофизические характеристики металлов; концентрацию продуктов эрозии после разряда и скорость ее изменения. Это представляет собой достаточно сложную расчетную задачу, которая будет решаться позднее.

Ввиду того, что энергия W_0 оказывает слабое влияние на удельную поверхность порошков (Рис. 4.3), в таблице 4.1 приведены средние (по всем экспериментам) значения среднеповерхностных размеров частиц D_{BET} для всех нанопорошков. Размер D_{BET} рассчитывается по величине удельной поверхности по формуле:

$$D_{BET} = 6/\rho \cdot S_s, \quad (4.2)$$

где ρ - плотность соответствующего оксида, а S_s - площадь удельной поверхности порошка.

Таблица 4.1 – Средний размер частиц для каждого из материалов электродов

Материал	Средний размер частиц D_{BET} , нм
Al_2O_3	11,4
Fe_3O_4	4,9
TiO_2	5,2
CuO	15

Наиболее крупными получаются порошки оксидов меди и алюминия, наиболее легкоплавких из выбранного ряда металлов. На рисунке 4.3 приведены характерные снимки частиц оксидов Al, Fe, Ti, Cu.

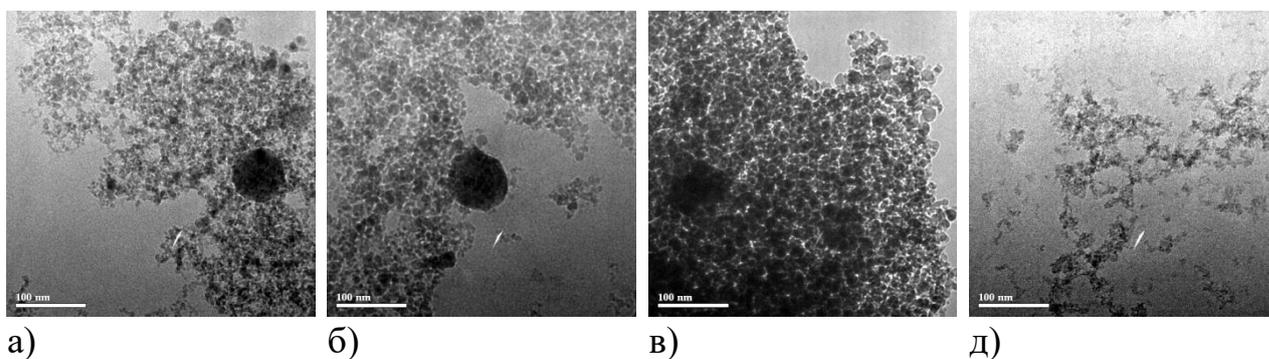


Рис. 4.3. – ТЕМ Снимки частиц оксидов металлов. а) оксида железа; б) оксида алюминия оксида титана; в) оксида титана; д) оксида меди.

Полученные нанопорошки представляют собой агломераты, состоящие из мелких первичных частиц с размерами соответствующими значениям, приведенным в таблице 4.2. Форма первичных частиц близка к сферической, также в порошках присутствуют единичные крупные частицы достигающие 30-70 нм в зависимости от материала электродов. Однако, основная масса порошка составлена мелкими до 20 нм первичными частицами.

Полученные нанопорошки оксидов имеют не совсем обычный фазовый состав не характерный для более крупных порошков получаемых, например, методами электрического взрыва проволоки или даже лазерного испарения, дающего сравнительно мелкие частицы. В таблице 4.2 приведены Характерные и наибольшие по количеству кристаллические фазы присутствующие в полученных порошках.

Таблица 4.2 – Характерные кристаллические фазы.

Нанопорошки	Кристаллическая фаза
оксид Al	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
оксид Cu	tenorite cub-CuO

оксид Fe	magnetite cub-Fe ₃ O ₄
оксид Ti	Brookite TiO ₂

Содержание приведенных в таблице 4.2 фаз составляет более 90% масс, а размеры ОКР приведенных фаз – единицы нанометров.

По приведенным данным может быть сделан вывод, что при использовании метода искрового разряда формируются кристаллические фазы характерные для малых частиц с размерами до 10 нм.

4.2 Выводы к четвертой главе

Для сравнения влияния электрических параметров контура на получаемые образцы, получены зависимости выхода, дисперсности и фазового состава порошков от энергии емкостного накопителя. Экспериментально показано, что, выход порошка определяется энергией запасаемой емкостным накопителем и эрозионной стойкостью материала электрода. При использовании более тугоплавких металлов выход порошка уменьшается, также наблюдается взаимосвязь выхода порошка с величиной температуры кипения металла электрода. При получении нанопорошка оксида Al достигнут выход равный 4 мкг/имп, а оксида Ti – 2.2 мкг/имп при частоте следования разрядных импульсов 33 Гц. Производительность установки может быть существенно увеличена за счет увеличения частоты разрядов. Полученные нанопорошки оксидов анализировались методами РФА, БЭТ, а также методом электронной микроскопии. Нанопорошки представляют собой агломераты, состоящие из мелких первичных частиц. Основная масса порошка составлена мелкими до 20 нм первичными частицами. Форма первичных частиц близка к сферической, также в порошках присутствуют единичные крупные частицы достигающие 30-70 нм

в зависимости от материала электродов. При получении нанопорошков оксидов методом искрового разряда формируются кристаллические фазы, характерные для малых частиц с размерами до 10 нм такие, как $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tenorite cub-CuO, magnetite cub- Fe_3O_4 and brookite TiO_2 .

Глава 5 ИЗМЕРЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИСКРОВОГО КОНТУРА УСТАНОВКИ

5.1 Схемы реализации высоковольтных измерений

Измерение параметров разрядного контура, является неотъемлемой частью в изучении процессов эрозии электродов при искровом разряде. Исследование процессов, связанных с приэлектродным падением потенциала, позволит понять наиболее оптимальные параметры разрядного контура, для обеспечения эффективной работы установки синтеза наночастиц методом искрового разряда. Кроме того, изучение данного вопроса, позволит более глубоко понять природу искрового разряда и дополнить существующие знания.

Для исследования электрических параметров разрядного контура высокого напряжения, как правило, используют различные делители напряжения и датчики тока. Существует различное множество вариаций исполнения делителей напряжения и каждый из них отличается своими переходными характеристиками и стойкостью к электромагнитным помехам. Поскольку процесс искрового разряда является быстропротекающим, а также имеет свойство создавать сильные электромагнитные помехи, стоит детально рассмотреть каждый вариант исполнения делителей и выбрать наиболее приемлемый для каждого отдельно исследуемого элемента разрядной цепи. Поскольку, во время работы возможны сильные электромагнитные помехи, необходимо снабдить измерительное оборудование дополнительными средствами подавления электромагнитных помех. Исследуя источник [36], можно сделать вывод о том, что для наших измерений наиболее приемлемые будут следующие методы измерения электрических параметров, описанные ниже.

5.1.1 Компенсированный омический делитель

При измерении быстропротекающих процессов, значительную роль в точности результатов играют паразитные параметры. Как перевило, возникает некоторое значение паразитной емкости между измерительной линией и землёй. В этом случае передаточная характеристика будет зависеть от частоты измеряемого сигнала. Для омического делителя, расчет коэффициента передачи будет вычисляться по формуле:

$$U(\omega) = \frac{U_2}{U_1} = \frac{R_1 + \frac{R_2}{(1 + \omega R_2 C_u)}}{\frac{R_2}{(1 + \omega R_2 C_u)}}, \quad (5.1)$$

где $U_{1,2}$ напряжения на входе делителя и на нижнем плече, C_u - паразитная емкость на землю. Для устранения влияния емкости, используется метод компенсации, за счет внесения в схему дополнительных емкостей.

Компенсированный делитель, схематично изображен на рисунке 5.1. Каждое плечо делителя является параллельным соединением сопротивлением и емкости. Благодаря этому обеспечивается компенсация паразитной емкости на землю.

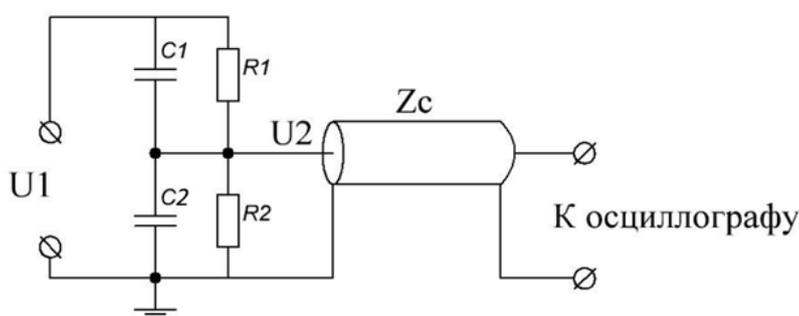


Рисунок 5.1 – Принципиальная схема смешанного омического делителя

Коэффициент передачи такой схемы вычисляется по формуле:

$$K = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \cdot \frac{R_1 + R_2}{j\omega + \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 (C_1 + C_2)}}, \quad (5.2)$$

где C_2 – сумма паразитной и добавочной емкости. При равенстве отношений $\frac{R_1}{R_2} = \frac{C_2}{C_1}$, выполняется условие полной компенсации паразитной емкости. Тогда коэффициент передачи будет рассчитываться как коэффициент идеального емкостного делителя.

В программном пакете Multisim построена модель делителя и вычислены АЧХ и ФЧХ цепи. Расчетная АЧХ делителя изображенная на рисунке 5.2 демонстрирует независимость значения коэффициента передачи от частоты сигнала. Всплеск ФЧХ является незначительным и вероятно вызван погрешностью вычисления.

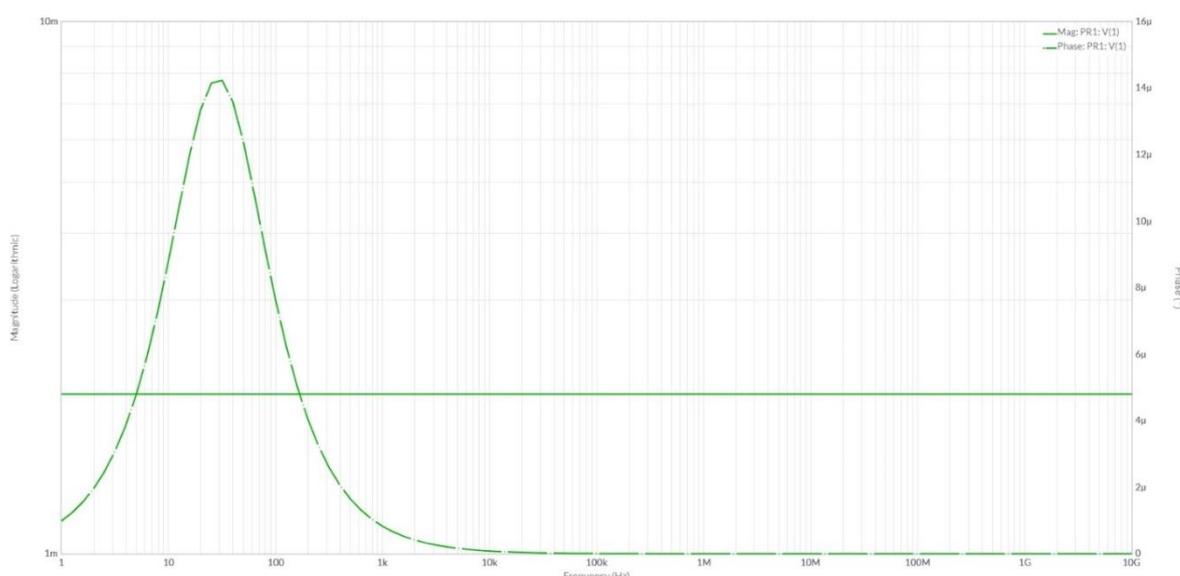


Рисунок 5.2 – АЧХ (непрерывная линия) и ФЧХ (штриховая линия) модели компенсированного делителя.

5.1.2 Емкостно-омический делитель напряжения с последовательным включением элементов

На практике, для измерения быстро протекающих процессов как правило применяют емкостные делители, благодаря низкой паразитной

индуктивности конденсаторов. Однако в случае измерения высоких напряжений возникает необходимость в соединении нескольких конденсаторов последовательно, в целях увеличения предельно измеряемого напряжения. В таком случае верхнее плечо образует линию с распределенными параметрами, поэтому влиянием паразитных индуктивностей пренебрегать нельзя. Вследствие этого возникают высокочастотные помехи, и исследуемый сигнал становится зашумленным. Для избегания этого эффекта в цепь делителя вводят дополнительные демпфирующие резисторы как показано на рисунке 5.3.

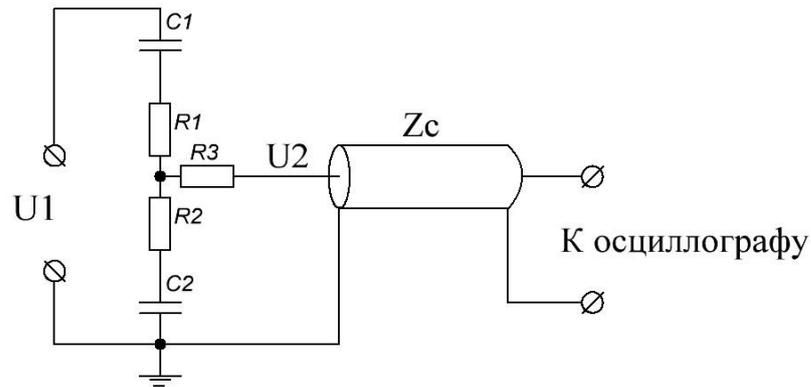


Рисунок 5.3 – Принципиальная схема согласованного емкостно-омического делителя

Внесение в цепь дополнительных сопротивлений вносит изменение в коэффициент передачи. В таком случае его значение будет подчиняться следующей формуле:

$$K = \frac{R_2}{R_1 + R_2} \cdot \frac{j\omega + \frac{1}{R_2 C_2}}{j\omega + \frac{C_1 + C_2}{C_1 C_2 (R_1 + R_2)}}. \quad (5.3)$$

Как и в случае с компенсированным делителем, коэффициент передачи также становится зависимым от частоты сигнала. Для исключения этой зависимости необходимо соблюсти равенство $R_1C_1=R_2C_2$. АЧХ демпфированного делителя с учетом подключаемой нагрузки в виде осциллографа, с входным сопротивлением канала в 1МОм, будет выглядеть линейно на большем диапазоне частот (Рис. 5.4)

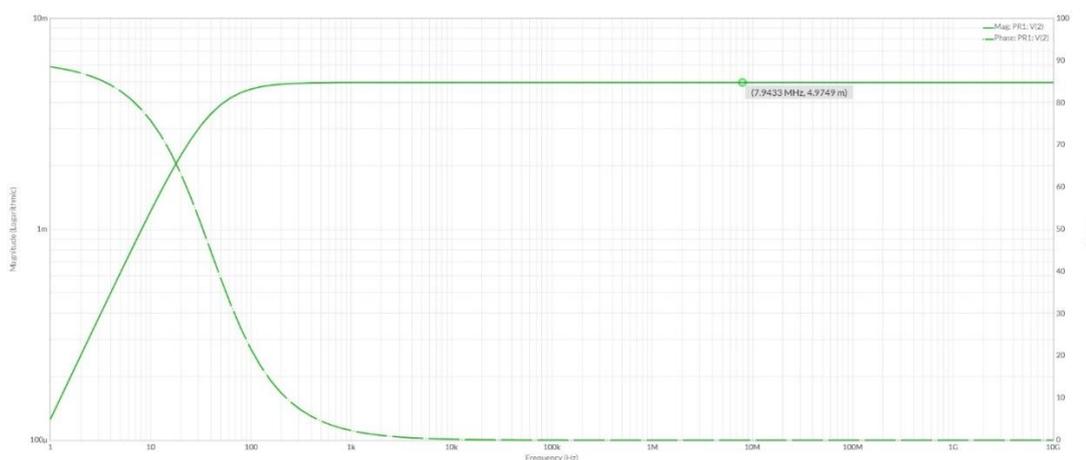


Рисунок 5.4 – АЧХ (непрерывная линия) и ФЧХ (штриховая линия) модели демпфированного делителя с подключенной нагрузкой 1МОм.

Учитывая, что делители будут подключены по длинному коаксиальному кабелю (более 5м) к осциллографу, необходимо обеспечить согласование импедансом и волнового сопротивления кабеля, для избегания искажения сигнала отраженной волной от делителя напряжения. Если в компенсированном делителе входное сопротивление канала осциллографа является частью нижнего плеча и процессы, происходящие на сопротивлении делителя и на канале осциллографа одинаковы, то согласование с волновым сопротивлением кабеля не требуется, то для демпфированного делителя такое правило не работает.

Для согласования необходимо подобрать согласующее сопротивление R_3 таким образом, чтобы сумма сопротивлений R_2 и R_3 была равна волновому сопротивлению кабеля Z_c . В таком случае отраженная волна от

осциллографа будет полностью поглощаться на источнике сигнала, т. е. нижнем плече делителя, что снизит вероятность возникновения помех при снятии осциллограмм напряжения.

5.1.3 Пояс Роговского

Одним из наиболее простых и надежных способов измерения тока и его производной является пояс Роговского, схема которого представлена на рисунке 5.5

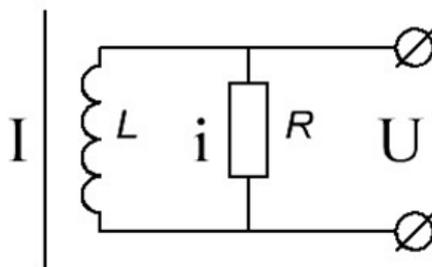


Рисунок 5.5. Схематичное представление пояса Роговского.

Поскольку катушка имеет собственную индуктивность L , то при протекании тока I через проводник, во втором контуре возникает ЭДС, которое определяется из уравнения (5.4):

$$U = iR = L \frac{di}{dt} - M \frac{dI}{dt}, \quad (5.4)$$

где M – взаимная индуктивность контуров. Здесь имеется два крайних случая $iR \ll L \frac{di}{dt}$ и $iR \gg L \frac{di}{dt}$. В первом случае значение напряжения будет стремиться к следующему: $U = IR \frac{M}{L}$. Во втором, напряжение U будет

эквивалентно производной тока I первичного контура, $U = M \frac{dI}{dt}$. В ненагруженном состоянии, M определяется как $M = \frac{L}{N}$, где N – количество витков.

По геометрическим параметрам пояса Роговского, можно рассчитать параметрическое значение взаимной индукции по формуле (5.5):

$$M = \frac{\mu_0 SN}{\pi D}, \quad (5.5)$$

где S – сечение одного витка, N – количество витков, D – средний диаметр катушки. Пояс Роговского в текущих измерениях изготовлен на кольцевом воздушном сердечнике с геометрическими параметрами – 11x46x26 и имеет 38 витков. Исходя из этих параметров, расчетная взаимная индукция равна $M = 5,9 \cdot 10^{-8} \text{ Гн}$.

Для определения экспериментального значения взаимной индуктивности пояса Роговского необходимо воспользоваться формулой

(4.4) для второго крайнего случая. Поскольку $\left. \frac{dI}{dt} \right|_{\text{MAX}} = \frac{U_0}{L}$. В нашем случае

это значение оказалось равным $M = 6 \cdot 10^{-8} \text{ Гн}$. Полученное значение имеет пренебрежимо малое отклонение от теоретического, следовательно его можно считать достоверным.

5.2 Измерение параметров контура

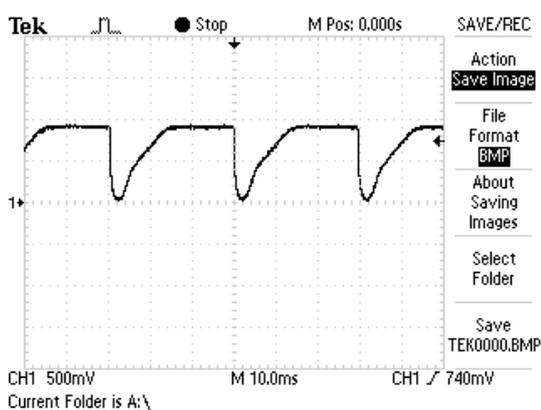
Принципиальную схему установки, условно можно разделить на два контура, контур зарядки накопителя и разрядный контур. Электрические параметры этих контуров напрямую влияют на производительность наночастиц, поэтому для определения наилучшей конфигурации установки необходимо определить наиболее оптимальные параметры синтеза. Для

получения электрических параметров этих контуров использовались измерительные средства, описанные выше.

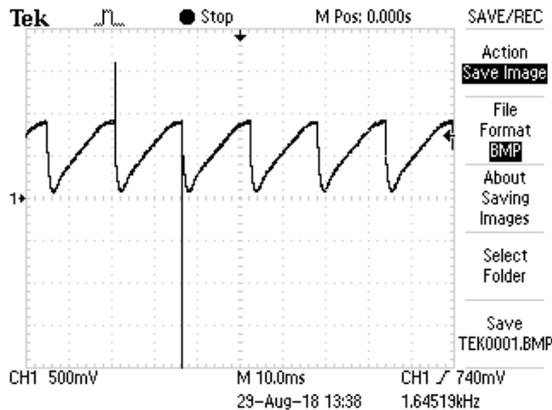
5.2.1 Измерение зарядного напряжения на накопителе

Для определения напряжения зарядки накопителя использовался компенсированный делитель напряжения. Осциллографирование напряжения проводилось при частоте запускающих импульсов 30 и 60 Гц и с накопителем в 100 нФ (рисунок 5.8). Ток зарядки составляет 0,1 А, напряжение 16 кВ. Помимо этого сигнальный кабель согласован с осциллографом и подключен через пробник с коэффициентом деления 10, в результате коэффициент деления делителя необходимо умножать на 20.

Из полученных осциллограмм следует, что при заданных параметрах контуров предельной частотой работы будет 60 Гц. Помимо этого, можно отследить, что зарядка накопителя от источника ВИП-50 проходит практически по линейному закону.



а)



б)

Рисунок 5.8 – Осциллограммы напряжения зарядки накопителя: а) 33 Г; б) 60Гц

5.3.2 Измерение напряжения на разрядном промежутке и определение энергии, подведенной к каналу разряда и электродам

Схема измерения тока и напряжения на промежутках приведена на принципиальной схеме рисунка 5.9.

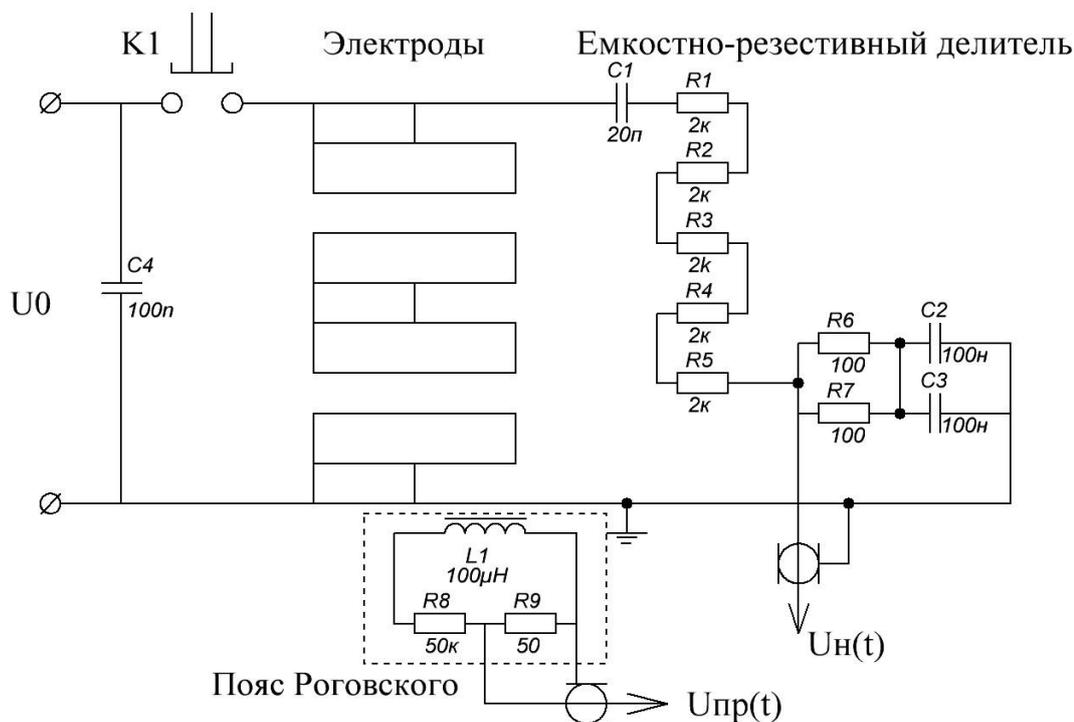


Рисунок 5.9 – Схема измерения напряжения и тока на промежутках

Измерения производились на двухканальном осциллографе. На первом канале (рисунок 5.10) изображено напряжение на нижнем плече делителя. На втором канале (рисунок 5.11) – ЭДС пояса Роговского. Напряжение с пояса Роговского снималось с помощью омического делителя с коэффициентом 200, так же кабель, идущий к осциллографу, согласован терминатором, поэтому коэффициент деления с учетом согласования кабеля равен 400. Коммутация контура производилась с помощью механического ключа в целях исключения влияния помех на измерения, создаваемых генератором запускающих импульсов

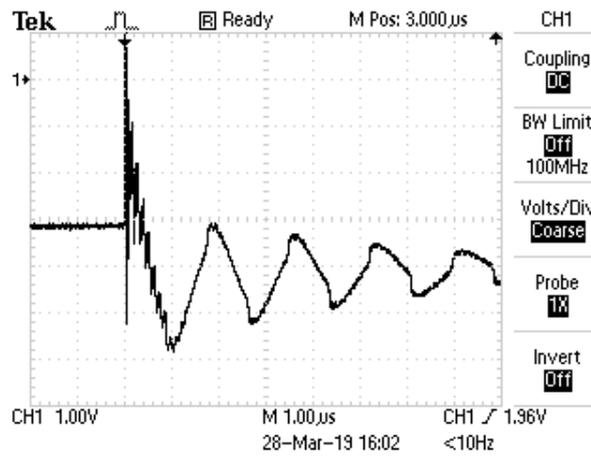


Рисунок 5.10 – Осциллограмма напряжения на электродах, $U(t)$

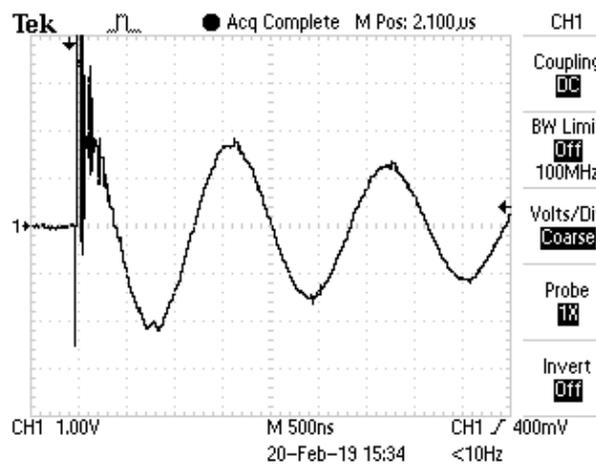


Рисунок 5.11 – Осциллограмма производной тока, $\frac{dI}{dt}$

На данных осциллограммах видны резкие всплески, которые возникают при переходе тока через нулевое значение. Подобное явление уже наблюдалось в работе [37] и объясняется приэлектродным падением потенциала на газоразрядных промежутках.

Из полученных осциллограмм можно определить индуктивность контура, пиковое значение тока, а также взаимную индуктивность пояса Роговского. Для определения индуктивности разрядного необходимо воспользоваться формулой (5.6):

$$L = \frac{T^2}{4\pi^2 C}, \quad (5.6)$$

где L – индуктивность контура, T – период колебаний, C – емкость конденсатора разрядной цепи. Учитывая, что емкость накопительного конденсатора равна 107 нФ, период колебаний равен 1,6 мкс, то расчетная индуктивность контура равна 600 нГн.

Для оценки максимального тока необходимо воспользоваться следующей формулой (5.7):

$$I = U_0 \sqrt{\frac{C}{L}}, \quad (5.7)$$

где U_0 – Амплитудное напряжение на накопителе. Отсюда следует, что при напряжении в 10 кВ, максимальный ток в контуре установки достигает 4 кА.

5.2.3 Построение математической модели и нахождения электрических параметров искрового промежутка

Полученные осциллограммы позволяют определить параметры искрового промежутка, а также построить математическую модель.

Напряжение на искровом промежутке, условно, можно разделить на три составляющие: активное, индуктивное и приэлектродное падение потенциала (рисунок 5.12).

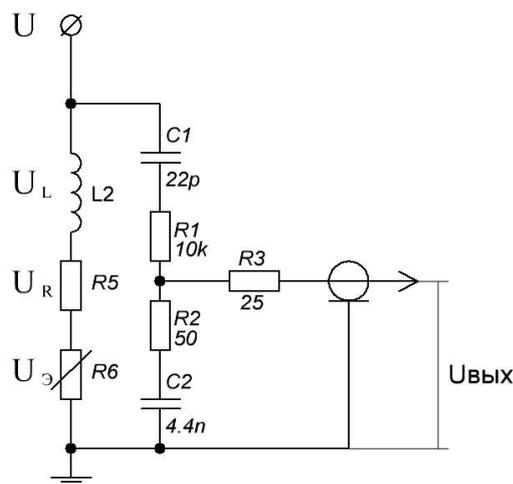


Рисунок 5.12 – Эквивалентная схема искрового промежутка

Отсюда следует, что напряжение на промежутке можно определить по формуле (5.8):

$$KU_{\text{вых}}(t) = U_L(t) + U_R(t) + U_{\text{э}}(t) = L \frac{dI}{dt} + RI(t) + U_{\text{э}} \operatorname{sgn}(I), \quad (5.8)$$

где K – коэффициент деления делителя, $U_L(t)$ – индуктивная составляющая напряжения, $U_R(t)$ – активная составляющая напряжения, $U_{\text{э}}(t)$ – приэлектродное падение потенциала, L – индуктивность промежутка, R – сопротивление промежутка.

Для определения параметров искрового промежутка по формуле (3.8) применен метод линейного регрессионного анализа в программном пакете Excel. В качестве пробных данных взят одна из осциллограмм, полученная при накопителе с номинальной емкостью 100 нФ и напряжением зарядки 8 кВ. В результате получены следующие параметры: $L=22,99$ мкГн, $R=59,06$ мОм, $U_{\text{э}}=47,52$ В, а также построена математическая модель (Рис. 5.13), согласно формуле (4.8).

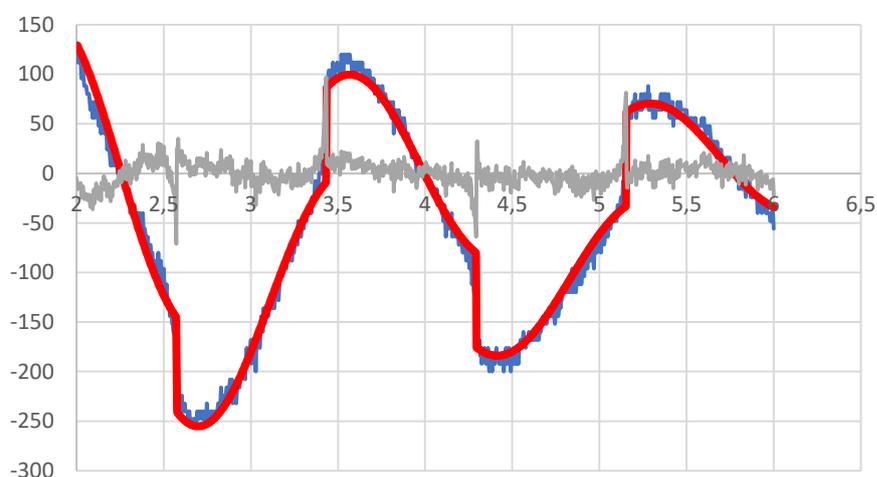


Рисунок 5.13 – Поведение напряжения на промежутке: Математическая модель (красный); Осциллограмма (синий); Остаток (зеленый)

Из рисунка 5.13 видно, что математическая модель хорошо описывает экспериментальную осциллограмму. Однако, вследствие влияния паразитных

параметров разрядного контура, возникла необходимость в введении дополнительных корректировочных параметров в формулу (5.8), поэтому построение модели производилось по формуле (5.9):

$$KU(t)_{\text{вых}} = U_L(t) + U_R(t) + U_{\text{э}}(t) = L \frac{dI}{dt} + RI(t) + U_{\text{э}} \operatorname{sgn}(I) + Y_0 + kt \quad (5.9)$$

где Y_0 – смещение относительно нуля, k – коэффициент линейного отклонения.

5.3 Определения энергетического вклада энергии в искровой разряд по модели тока

Испарение материала электродов обусловлено влиянием активной составляющей напряжения на искровом зазоре [37]. Для активной составляющей напряжения необходимо избавиться от индуктивной составляющей напряжения на зазоре, что в результате даст следующую модель поведения напряжения (Рис. 5.14).

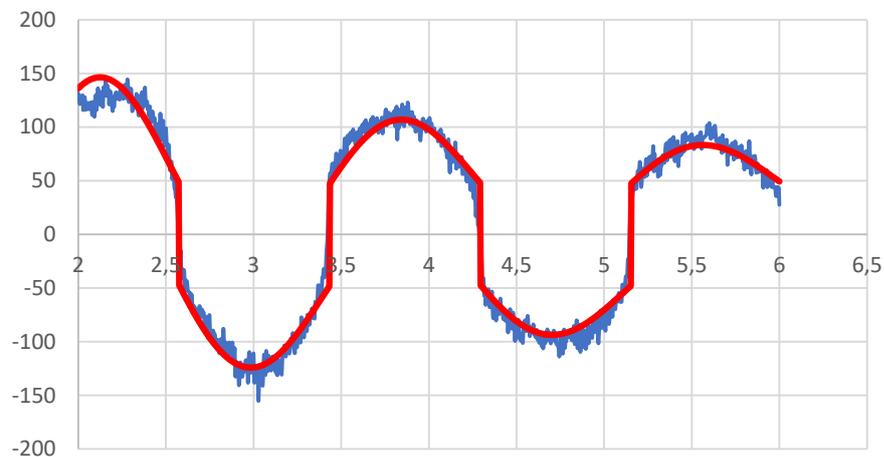


Рисунок 5.14 – Активная составляющая напряжения: Математическая модель (красный); Осциллограмма (синий)

Для определения энергетического вклада энергии на образование наночастиц необходимо провести интегрирование мгновенной мощности, рассчитанной по формуле Джоулева нагрева, по времени (5.10): μ

$$W = \int_0^t U_A(t) I(t) dt = R \int_0^t I^2 dt + U_{\text{э}} \int_0^t |I| dt, \quad (5.10)$$

где W – энергия, введенная в разрядный промежуток, U_A – активная составляющая. Для определения всей энергии, введенной в разрядный промежуток интегрирование необходимо проводить на бесконечном интервале времени. Так как решение интеграла (4.10) дает два слагаемых, необходимо решать каждое по отдельности.

Решение первого интеграла

Поскольку вся энергия разрядного контура определяется следующим интегралом (4.11), то решением первого интеграла будет являться отношение энергии на накопителе к сопротивлению разрядного контура.

$$\int_0^{\infty} R_K I^2(t) dt = W_0 = \frac{CU^2}{2} \Rightarrow \int_0^{\infty} I^2(t) dt = \frac{W_0}{R_K}, \quad (5.11)$$

где W_0 – энергия накопителя, R_K – сопротивление разрядного контура.

Решение второго интеграла

Так как решение интеграла тока по времени является протекший заряд, то данное решение можно представить, как сумму протекших зарядов на каждый полупериод колебания тока (5.12).

$$\int_0^{\infty} R_K I(t) dt = Q = \sum_k Q_k; \quad Q_k = \int_0^{T/2} I(t) dt = CU_0(1 + D^{1/2}), \quad (5.12)$$

где Q_k – протекший за полпериода заряд, D – декремент затухания. Каждый последующий заряд будет равен произведению заряда за предыдущий полупериод на $D^{1/2}$. Учитывая это, можно построить следующий ряд (5.13), который будет являться геометрической прогрессией.

$$Q = \sum_k^{\infty} Q_k = \frac{Q_1}{1 - D^{-1/2}} = CU_0 \frac{D^{1/2} + 1}{D^{1/2} - 1}. \quad (5.13)$$

Таким образом, введенная в разрядный промежуток энергия определяется как сумма двух слагаемых (5.14).

$$W = W_0 \frac{R}{R_k} + CU_0 U_{\text{э}} \frac{D^{1/2} + 1}{D^{1/2} - 1}. \quad (5.14)$$

Для уточнения сопротивления промежутка, необходимо получить значение сопротивления промежутка без участия канала разряда и вычесть это значение из ранее полученного. Для этого проведено осциллографирование напряжения на электродах при их замыкании друг на друга (Рис. 5.15). Это дает следующие результаты: $R^* = 19,24$ мОм. Анализ проводился посредством регрессионного анализа в программном пакете Excel. Усреднение проводилось по четырём осциллограммам.

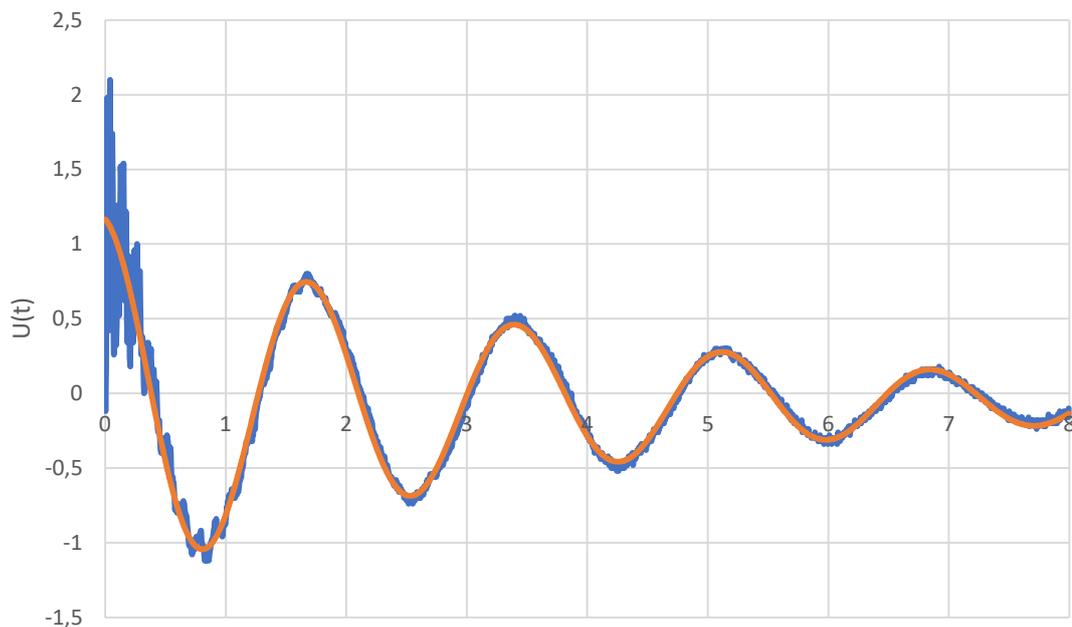


Рисунок 5.15 – Динамика напряжения на закороченном промежутке:
Математическая модель (красный); Осциллограмма (синий)

Отсюда следует, что сопротивление канала без влияния сопротивления «холодных» электродов равно $R = 39,82$ мОм.

В качестве оценки отношения энергии, введенной в промежуток, к энергии, накопленной на накопителе, проведен расчет этих значений для установки со следующей конфигурацией.

- Емкость накопителя, $C=107$ нФ.
- Сопротивление разрядной цепи, $R_k=0,359$ Ом.
- Сопротивление канала, $R=39,82$ мОм.
- Напряжение зарядки накопителя, $U_0=8$ кВ.
- Напряжение приэлектродного падения потенциала, $U_0=47,25$ В.
- Декремент затухания, $D=1,55$.

Применяя формулу (5.14), энергия, вводимая в разрядный промежуток, равняется 0,75 Дж. Значение энергии, накопленной на емкостном накопителе, определяется по формуле (5.11) и равняется 3,42 Дж. Отношение энергии, введенной в промежуток, к энергии на накопителе равняется 0,22. Остальная часть энергии рассеивается на сопротивлении токовых линий и обкладках накопителя. Поскольку сопротивление токовых линий незначительно, то можно сделать предположение, что наибольшее влияние на эффективность ввода энергии в искровой промежуток вносит внутреннее сопротивление накопителя. Это дает основание на использование емкости с меньшим внутренним сопротивлением, для увеличения доли энергии, идущей на испарение материала электродов.

$$\frac{W}{W_0} = 0,22 \quad (5.15)$$

Исходя из модели разрядного промежутка, энергия, вводимая в разряд, определяется энергией, выделенной на активном сопротивлении, а также приэлектродным падением потенциала. Исходя из этого, для определения энергетического вклада в разряд, необходимо исключить из сигнала разрядного промежутка индуктивную составляющую. Кроме того, для определения значения энергии, необходимо произвести интегрирование

произведения активной составляющей напряжения промежутка и тока разрядного контура по времени.

5.4 Определения энергетического вклада энергии в искровой разряд по модели тока

Ток для каждого эксперимента определялся интегрированием полученных осциллограмм производной тока численным методом прямоугольников. Помимо этого, для некоторых полученных функций токов потребовалась коррекция смещения нуля и линейного отклонения. Для нахождения корректирующих коэффициентов применен регрессионный анализ. Примером интегрирования и коррекции тока, получена функция, представленная на рисунке 5.16.

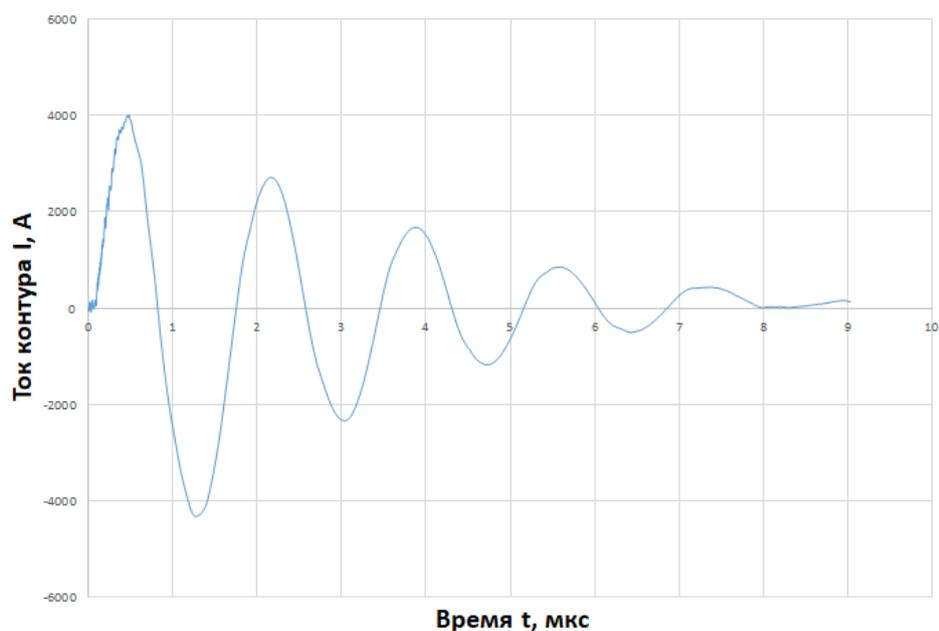


Рисунок 5.16 – Скорректированная функция тока контура, полученная при зарядном напряжении 10 кВ

Как и при расчете по модели тока необходимо провести исключение индуктивной составляющей из осциллограмм падения напряжения на

электродах. Алгоритм производился аналогично, кроме замены теоретически вычисленного тока и его производной на экспериментальные значения осциллограмм. На рисунке 5.17 представлены осциллограммы исходного напряжения и напряжения с вычтенной индуктивной составляющей.

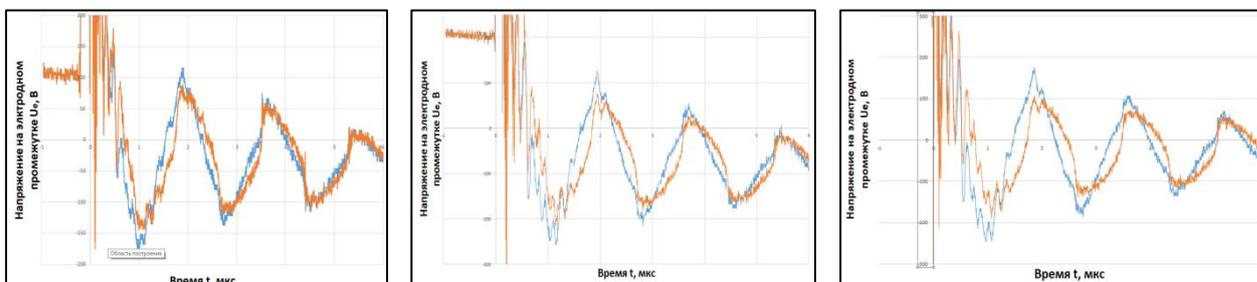


Рисунок 5.17 – Исходные осциллограммы напряжения на разрядном промежутке (синий) и напряжение без индуктивной составляющей (оранжевый) с зарядным напряжением накопителя:

а) 8 кВ, б) 10 кВ, в) 12 кВ

Вычисление значения энергии разряда производилось попарным умножением тока на напряжение без индуктивной составляющей. В результате получены значения энергии для нескольких зарядных напряжений конденсатора. Результаты представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Значение энергии в промежутке в зависимости от напряжения на накопителе

№	Напряжение U_0 , кВ	Энергия на промежутке W , Дж	Энергия накопителя W_0 , Дж	Соотношение энергий W/W_0
1	8	0,51	3,42	0,15
2	10	0,86	5,35	0,16
3	12	1,21	7,7	0,15

Из таблицы 5.1 видно, что значение зарядного напряжения на емкостном накопителе не влияет на соотношение вводимой энергии к накопленной. Можно сделать предположение, что значение начальной энергии на накопителе не влияет на то, насколько эффективно энергия будет передана в нагрузку, то есть в искровой разряд. График зависимости энергии разряда, от начальной энергии, представленный на рисунке 5.18, подтверждает линейную зависимость на исследованном диапазоне начальной энергии.

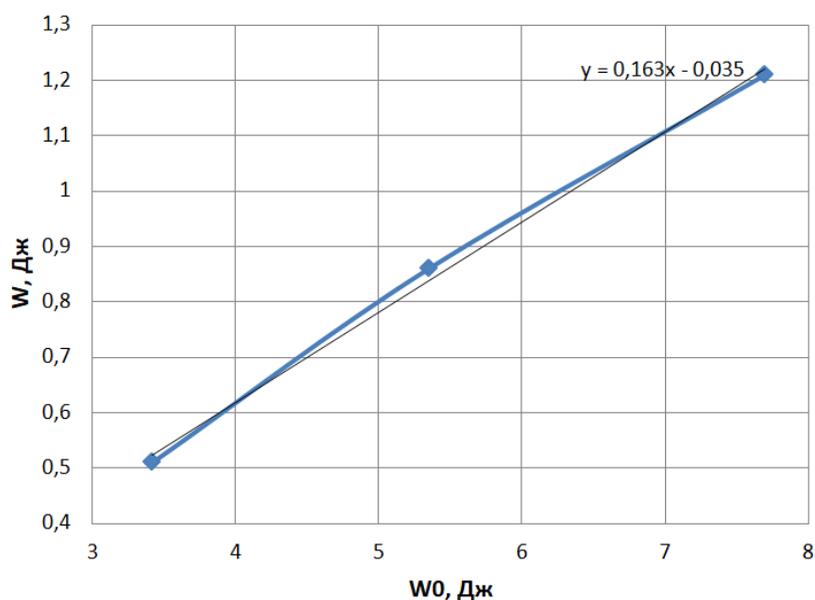


Рисунок 5.18 – Зависимость энергии в разрядном промежутке W , от накопленной в емкостном накопителе W_0

Таким образом, можно предположить дальнейший линейный характер поведения зависимости, однако для подтверждения требуются дополнительные эксперименты при больших и малых начальных энергиях. Сравнивая полученные данные энергии, со значениями при использовании модели тока видны различия. Отклонения соотношений энергии W_0 и W составляет около 30 %. Это можно связать с влиянием помех на производную

тока, а также с возможным смещением фазы колебаний тока и напряжения на более чем 90^0 , в следствии влияния паразитных параметров.

5.5 Выводы к пятой главе

Полученные средства измерения позволяют получать осциллограммы напряжения зарядки, напряжения на искровом промежутке, а также производную тока контура. Описанный подход к проведению измерения позволяет определять большинство параметров контура, так или иначе влияющие на процесс образования наночастиц.

Получены энергетические параметры контура, характеризующие эффективность ввода энергии в нагрузку, то есть на образование наночастиц. Однако стоит учитывать, что часть этой энергии рассеивается на другие процессы образования искрового разряда и в меньшей степени на эрозию электродов, которая напрямую определяет скорость синтеза наночастиц.

Полученные данные из моделирования отличаются от экспериментальных, приблизительно на 30%. В целом можно судить, что энергия в лабораторной установке расходуется с довольно низкой эффективностью.

И, тем не менее, можно сделать вывод, что величина энергии искрового разряда, линейно зависит от начальной. Таким образом, увеличивая напряжение конденсатора, можно ожидать линейное увеличение производительности установки, что подтверждается весовыми оценками образцов, полученных при синтезе нанопорошков, с использованием разных значений начальной энергии накопителя.

На вопрос кускаемый увеличения эффективности расходования энергии, может пролить свет исследования характера эрозии электродов, с целью найти наиболее режим работы, обеспечивающий наибольшую испарительную способность установки.

Глава 6 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ РАЗРЯДНЫХ ПЯТЕН НА ЭЛЕКТРОДАХ

Поскольку эрозия электродов является основным и единственным механизмом испарения материала в методе искрового разряда, его исследование является одной из приоритетных задач. Подробные исследования механизмов и характера эрозии в разных режимах и при различных рабочих параметрах установки позволят определять оптимальные параметры для синтеза наночастиц из определенных металлов электродов, а также спрогнозировать уникальные конструктивно-технические решения при проектировании разрядного контура будущих прототипов. В том числе это может позволить найти решение основного ограничения метода – ду-производительность.

Наиболее очевидным подходом в исследовании поверхности электродов является микроскопия. В текущей работе применены оптическая микроскопия, а также интерференционная. При помощи оптической получены общий вид пятен разрядов. Для более подробного исследования применен интерференционный анализатор поверхности. Перепад высот поверхности пятен разрядов в некоторых случаях составлял более 100 мкм. Кроме того склоны кратеров, образованных ячейками тока, были с достаточно крутым уклоном. Поэтому атомно-силовая микроскопия была бы нецелесообразна, в виду высоких рисков поломки измерительного оборудования. А остальные методы микроскопии имеют не достаточно высокую точность по вертикальной оси. В связи с этим интерференционная микроскопия в данном случае наиболее приемлема.

6.1 Нанесение пятен разрядов на электроды установки

На электродах оставались следы разряда – электродные пятна диаметром 1–2 мм, по 4 пятна на электроде. Общий вид пятен фотографировался на оптическом микроскопе Olympus с увеличением 5х и 10х. На рис. 6.1 показано изображение пятен колебательного разряда (КР).



S1



S2



S3



S4

Рис. 6.1. Оптические снимки разрядных пятен от четырех разрядов в порядке возрастания зарядного напряжения.

Площади пятен определялись путем построения в графическом редакторе маски, покрывающей область компактного расположения ячеек пятна. Площадь этой маски подсчитывалась по числу и размеру пикселей. В

табл. 6.1 приведены значения площади пятна и средней по пятну плотности тока в момент первого максимума тока при указанных зарядных напряжениях для опыта КР. Как видно, площадь пятна возрастает с ростом напряжения, причем так, что средняя плотность тока остается примерно постоянной. Регрессионный анализ модели линейной зависимости плотности тока от зарядного напряжения показал отсутствие такой зависимости.

Таблица 6.1. Площадь пятна и плотность тока в зависимости от зарядного напряжения

Номер пятна	Зарядное напряжение, кВ	Площадь пятна, мм ²	Плотность тока, кА/мм ²
S1	10	1.13	3.17
S2	13	1.31	3.56
S3	16	1.75	3.28
S4	19	2.12	3.22

6.2 Получение карт рельефа пятен разрядов с помощью интерференционного анализатора поверхности

Более детально электродные пятна исследовались с помощью анализатора структуры поверхности NewView 5010 фирмы Zygo (США) [38]. Из имеющихся интерферометрических объективов применялись объективы Миро (Mirau) кратностью 20х или 10х. С помощью внутренней оптики микроскопа для каждого объектива обеспечивается 6 ступеней масштаба (Zoom): от 0.4 до 2.0. Это дает возможность съемки участков исследуемой поверхности от 1.75 x 1.31 до 0.17 x 0.13 мм. Наиболее характерным

преимуществом интерференционного микроскопа является высокое разрешение по вертикали – до 3 нм в условиях настоящей работы [38]. На каждое пятно делалось от 3 до 8 снимков таким образом, чтобы они частично перекрывали друг друга и по возможности охватывали большую часть площади пятна.

Программное обеспечение микроскопа создает для каждого снимка выходной файл данных, содержащий матрицу высот рельефа размером 640 x 480 пикселей. На монитор выводится изображение, содержащее карту высот в цветовой кодировке, 3D график рельефа и профиль высот по выбранному сечению. Высоты на графиках отсчитываются от базовой плоскости, построенной по имеющимся данным методом наименьших квадратов.

В выходном файле имеется некоторая доля точек, для которых прибор NewView не может определить высоты. Доля пропусков в типичном случае составляет до 10-15% от всех точек, но иногда и больше. Обычно пропуски данных принадлежат крутым склонам рельефа (наклон поверхности более 14-18°). Такая ситуация является штатной для данного прибора [38]. Они могут быть вызваны и другими причинами: недостаточно тщательной фокусировкой объектива или настройкой параметров управления, а также, возможно, плохим оптическим качеством отдельных участков исследуемой поверхности. В дальнейшем будет предложен способ реставрации изображений, позволяющий нивелировать этот недостаток. Кроме пропусков, встречаются и другие особенности данных, например, острые выбросы, вызванные изменением длины света отраженного от исследуемой поверхности.

6.3 Исследование характера эрозии электродов

Для быстрого измерения диаметров кратеров использовалась имеющаяся в нашем распоряжении программа измерения диаметров частиц нанопорошков по электронно-микроскопическим снимкам. Эта программа устанавливает масштаб снимка, интерактивно, с помощью мыши, рисует круг желаемого диаметра на месте выбранного объекта, сохраняет в файле диаметр круга, сохраняет фотографию с нарисованными кругами. В программе можно обработать последовательно несколько снимков (в том числе с разными масштабами) и записать результаты в один общий файл. Для измерений использовалась цветовая карта высот из выходного изображения микроскопа, потому что на ней картина кратеров и валов выглядела наиболее отчетливо. Типичный снимок масштаба 0.4 или 0.5 содержал 50–70 кратеров. При обработке нескольких снимков одного пятна следили за тем, чтобы не считать дважды один кратер на перекрывающихся снимках.

Кратеры не обязательно имеют круглую форму, поэтому возникает вопрос, что считать диаметром кратера. Для круглого кратера измерительный круг доводили до внутреннего контура вала. Для вытянутого кратера рисовали круг, на глаз равновеликий площади кратера. Пример снимка с нанесенными на него кругами приведен на рис. 6.2. На части снимка измерений нет, потому что она перекрывается с другим снимком, на котором эти кратеры учтены.

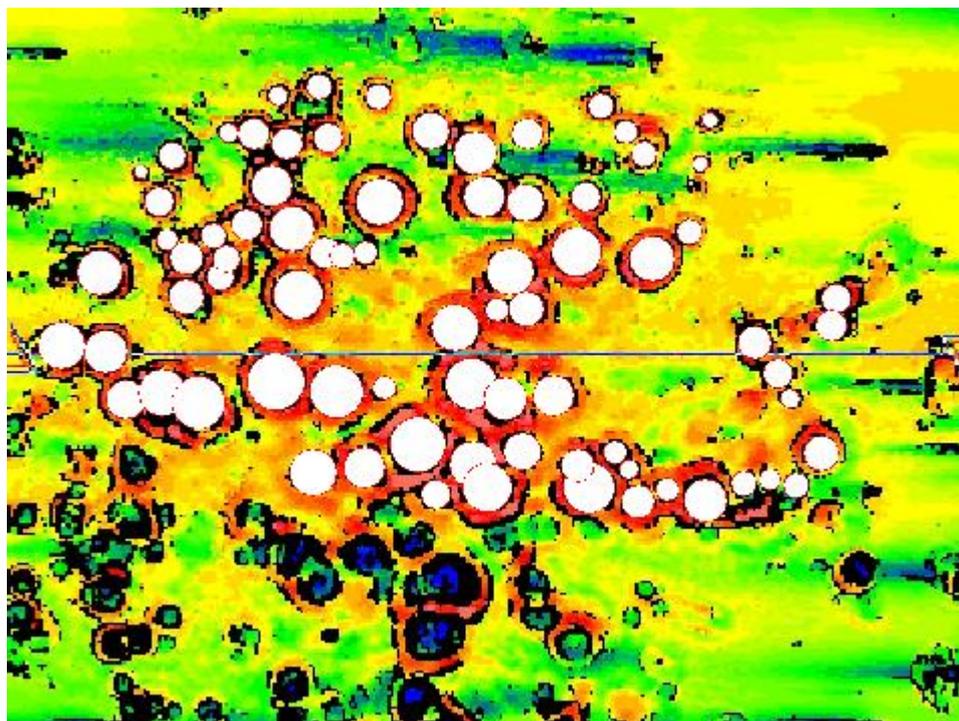


Рис. 6.2. Пример снимка с измеренными кратерами. Условия: униполярный разряд, анод, пятно номер s3, снимок 09.

Всего обработано 60 снимков и получено 12 выборок диаметров: для трех условий разряда по 4 пятна для 4 уровней энергии. Выборки содержали от 81 до 547 диаметров, всего 2250 значений. Кроме диаметров, снимки дают некоторую информацию о высотах и глубинах рельефа, которая будет обсуждена ниже, в разделе 6.4.

6.3.1 Сравнительный анализ кратеров

Поскольку диаметры кратеров в каждой выборке обладают значительным разбросом и представляют собой случайные величины, то сравнивать имеет смысл только параметры распределений выборок, а не параметры отдельных кратеров. Таким образом, приходим к необходимости статистического анализа данных.

Основной вопрос, который нас интересует: зависят ли какие-либо параметры выборок диаметров кратеров от влияющих факторов: от условий опыта, т.е. от формы импульса тока (колебательный или униполярный) и от полярности электрода (катод или анод), а также от номера пятна (или от энергии разряда). В статистике для решения подобных вопросов существует целый раздел – проверка статистических гипотез. Ей предшествует еще ряд этапов: описательная статистика и разведочный анализ; проверка выборок на нормальное распределение; проверка на однородность дисперсий; проверка на различие средних значений.

Статистическое исследование проводилось по большей части с использованием пакета «Анализ данных», входящего в программу Excel. Если его было недостаточно, то использовались также рекомендации и алгоритмы, описанные в [39, 40]; в этих случаях расчеты проводились с участием набора статистических функций Excel. Ниже кратко описываются результаты анализа данных в указанной выше последовательности.

Вычислялся обычный для пакета «Анализ данных» набор характеристик выборки: среднее, медиана, дисперсия, стандартное отклонение, минимум, максимум, размах. По опыту работы [41] следовало ожидать, что выборки диаметров имеют логарифмически-нормальное распределение (ЛНР), следовательно, логарифмы диаметров должны иметь нормальное распределение (НР). Поэтому создавались выборки логарифмов (десятичных), и для них вычислялся тот же набор описательной статистики. Кроме того, вычислялись значения некоторых квантилей: 5, 25, 50, 75, 95%. В табл. 6.2 приведены два фрагмента данных описательной статистики: средние значения и стандартные отклонения логарифмов диаметров. В дальнейшем они используются в тестах сравнения выборок и дисперсионного анализа.

Таблица 6.2. Средние значения и стандартные отклонения логарифмов диаметров кратеров

	Логарифмы диаметров кратеров (мкм)			
	Катод	Анод	Fe_2023	Fe_2018
Пятно	Среднее значение			
S1	1.24	1.43	1.44	1.47
S2	1.35	1.45	1.45	1.51
S3	1.31	1.45	1.53	1.47
S4	1.37	1.45	1.52	1.55
	Стандартное отклонение			
S1	0.137	0.143	0.167	0.176
S2	0.136	0.167	0.148	0.185
S3	0.121	0.156	0.174	0.193
S4	0.135	0.158	0.187	0.176

В качестве разведочного анализа был построен график выборок с отмеченными на них значениями квантилей. По оси абсцисс откладывались условия эксперимента, а внутри каждого условия – номера пятен от 1 до 4. Дополнительно на графике приведены условия работы [41] (с обозначением Fe_2018). График приведен на рис. 6.3.

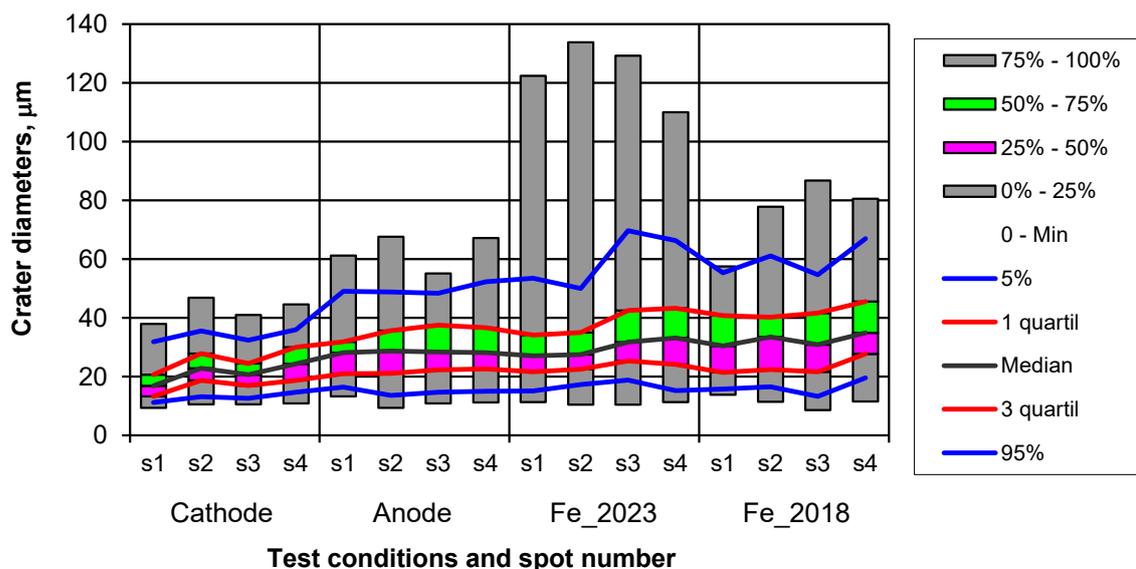


Рис. 6.3. График квантилей выборок диаметров кратеров.

По этому рисунку можно сделать ряд предварительных качественных заключений о поведении распределений диаметров в зависимости от условий разряда.

- 1) Распределения диаметров характеризуются значительной асимметрией: они вытянуты в сторону больших диаметров. Диапазон четвертого квантиля (75 – 100%) превышает диапазон остальных квантилей, вместе взятых.
- 2) Средняя часть выборок (межквантильный интервал 25 – 75% с медианой в середине) почти не зависит от номера пятна и слабо зависит от условий разряда. Медиана и квантили несколько возрастают в порядке: катод – анод – КР.
- 3) Минимальные диаметры во всех выборках примерно одинаковы, около 10 мкм.
- 4) Заметное влияние условий имеет место на правом конце выборок, в области больших диаметров. Максимальный диаметр кратера на катоде составляет около 50 мкм, на аноде – 70 мкм, у КР он достигает 130 мкм.

- 5) Различие выборок между пятнами одного условия опыта значительно меньше, чем между условиями. Этот факт коррелирует с тем, что средняя плотность тока во всех пятнах примерно одинакова. То есть, при увеличении тока образуется больше кратеров и увеличивается площадь пятна, но сами кратеры не увеличиваются.

6.3.2 Проведение тестов на тип распределения диаметров

Визуально, исходя из выборок диаметров на обобщенной диаграмме, можно сделать предположение, что распределение диаметров подчиняется логнормальному распределению. Проверка логарифмов диаметров на нормальное распределение проводилась в два этапа. Сначала проводится предварительная визуальная проверка на нормальность с помощью квантильного (вероятностного) графика, построение которого описано в [39]. На оси абсцисс откладываются логарифмы диаметров, а по оси ординат – квантили Q стандартного НР от выборочной функции распределения. Если распределение нормальное, то точки на графике ложатся вдоль прямой линии. На рис. 5.4 показаны такие графики для всех пятен колебательного разряда, от $S1$ до $S4$. Этот рисунок иллюстрирует степень близости распределений диаметров кратеров для разных пятен. Заметно, что графики отклоняются от прямой, но не очень сильно.

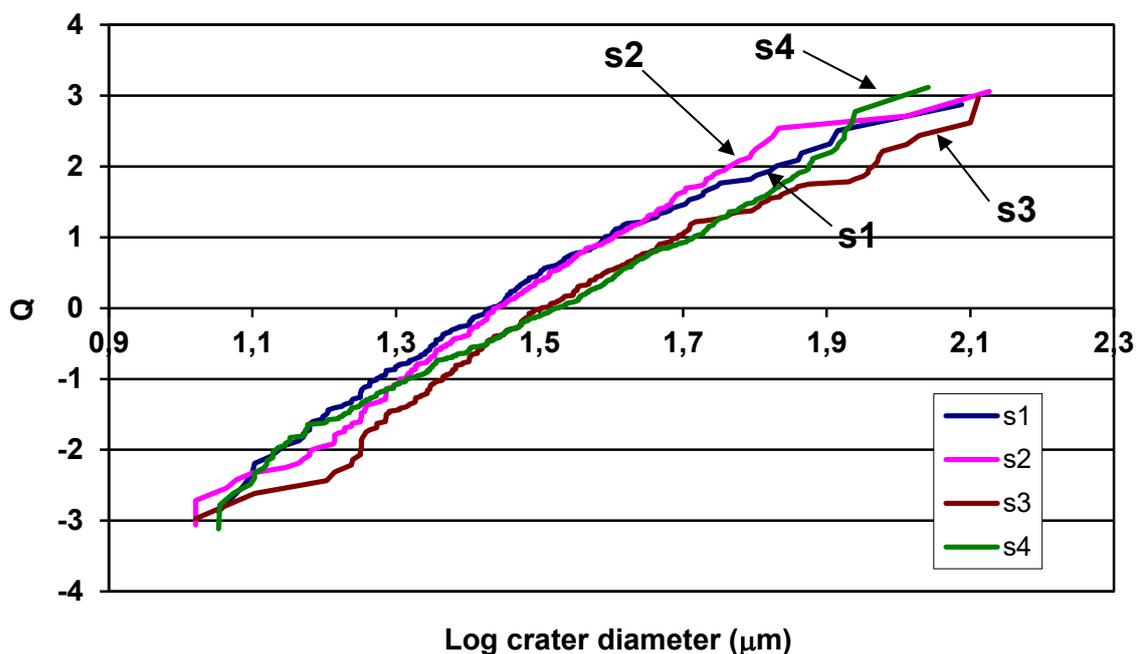


Рис. 6.4. Графики для визуального контроля нормальности распределений.
Колебательный разряд.

Более строгая проверка проводится по так называемым критериям согласия. Мы использовали два популярных критерия: критерий ω^2 (омега-квадрат) Мизеса – Крамера – Смирнова и критерий Колмогорова – Смирнова. Алгоритмы применения этих критериев приведены в [39, 40]. Они рекомендуются также в ГОСТ 11.006-74. Результаты проверки по всем условиям и пятнам ($S1...S4$) приведены в таблице 6.3. Здесь слово YES означает, что выборка не отклоняется от НР на принятом уровне значимости; слово NO – что отклоняется. Во всех расчетах был принят уровень значимости 10%.

Таблица 6.3. Результаты проверки выборок на нормальность распределения.

Критерий Criterion	Катод				Анод			
	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4
ω^2	NO	NO	YES	NO	NO	YES	YES	YES
Колмогорова	NO	NO	YES	NO	NO	NO	YES	YES
	Fe_2023				Fe_2018			
	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4
ω^2	NO	NO	NO	YES	YES	YES	NO	YES
Колмогорова	NO	NO	NO	NO	YES	YES	NO	YES

По данным таблицы 6.3 можно сделать следующие выводы. Только на двух выборках из 16 два теста дали разные результаты. В 8 случаях они оба отклонили гипотезу НР, а в 6 случаях не отклонили ее. Отклонение гипотезы НР происходит из-за влияния «хвостов» выборок. Лучше всего согласуется с НР выборки работы 2018 года, где определение диаметров происходило по результатам полной обработки файлов микроскопа. Наиболее отклоняются от НР выборки КР 2023 года. В итоге можно считать, что все выборки не слишком отклоняются от НР, и их можно использовать в дальнейших параметрических тестах, рассчитанных на нормальные выборки. Но к результатам этих тестов надо будет относиться с известной осторожностью.

При сравнении или дисперсионном анализе выборок предполагается, что они имеют одинаковые дисперсии. Поэтому очередной этап обработки данных – проверка выборок на однородность (одинаковость) дисперсий.

Сравнение будем проводить для всех пятен в пределах каждого условия опыта. Во всех дальнейших тестах был принят уровень значимости 5%.

В пакете «Анализ данных» имеется тест Фишера (F-тест) только для сравнения дисперсий двух выборок. В случае нескольких выборок нужно проводить попарное сравнение для всех их сочетаний. Кроме двухвыборочных, имеются (но не в Excel) тесты для сравнения сразу нескольких выборок. Наиболее рекомендуемый из них – критерий Бартлетта ([40], с. 417). Были применены оба теста. Они дали одинаковые результаты. Оказалось, что для катода, анода и опыта 2018 года выборки всех пятен однородны по дисперсиям. Для КР 2023 года дисперсии оказались различными. Сильнее отличается от других выборка пятна 2. Во всех случаях статистика теста близка к критическому значению, так что с некоторой натяжкой выборки можно подвергать дальнейшему исследованию.

После предыдущих исследований можно приступить к нашему основному вопросу: существует ли зависимость каких-либо параметров выборок кратеров от влияющих факторов, указанных выше? В качестве величины, характеризующей воздействие разряда на поверхность электрода, мы примем среднее значение логарифма диаметра кратера, он же логарифм среднегеометрического диаметра. В качестве влияющих факторов примем номер пятна и условия опыта. Поиск зависимости сводится к задаче проверки гипотез. Нулевая гипотеза, как обычно, утверждает отсутствие различия средних значений выборок. уровень значимости в этих тестах был принят 5%.

Сначала проведем сравнение средних для разных пятен одного условия опыта. Оно производится в процедуре «Однофакторный дисперсионный анализ» пакета «Анализ данных». Принцип ее работы описан в [39, 40]. Результаты таковы. Для анода и опыта 2018 года средние не различаются на принятом уровне значимости, т.е. нет зависимости от номера пятна. Для катода и КР есть значимая зависимость среднего от номера пятна.

После этого проводится двухфакторный дисперсионный анализ, в котором выборки проверяются на наличие их зависимости от условий опыта, как главного фактора, и номера пятна, как дополнительного фактора. Сначала анализу подвергался только набор средних значений, помещенный в табл. 6.2. Результаты таковы. В основном варианте (три условия – катод, анод и КР) не выявлена зависимость от номера пятна. Но зависимость от условия установлена четко. Сравнение данных катода и анода также не выявляет зависимость от номера пятна, но обнаруживает зависимость от условия.

Следующим этапом проводился двухфакторный анализ выборок. В процедуре Excel выборки должны иметь одинаковый объем. Поэтому перед анализом производилось сокращение выборок случайным образом до минимального объема – 81 значение. Для этого в Excel содержится специальная процедура. Сокращенные выборки проверялись на репрезентативность, т.е. на одинаковость дисперсий и средних значений с исходными выборками.

Дисперсионный анализ проводился в двух вариантах: первый – для трех условий опыта и второй – для анода и катода. В обоих вариантах выявилась очень четкая и значимая (на уровне значимости порядка 10^{-46} – 10^{-28}) зависимость среднего значения выборок от условия опыта. Зависимость от номера пятна также имеется, но довольно слабая, на грани уровня значимости.

6.3.3 Высотные характеристики пятен

Кроме диаметров, снимки микроскопа дают некоторую количественную информацию о высотах и глубинах рельефа. Вместе с изображением выводятся рассчитанные параметры: максимальный перепад высот (PV), максимальные высоты и глубины, среднее квадратическое (rms) и среднее арифметическое (Ra) отклонения высот по всей площади снимка. Для

каждого пятна мы отбирали максимальные значения по всем снимкам, относящимся к данному пятну. Оценивалась также плотность расположения кратеров на участках снимков с их компактным расположением. На рис. 6.5 показаны перепады высот, глубины кратеров и среднеквадратические отклонения высот в зависимости от условий опыта, усредненные по всем пятнам.

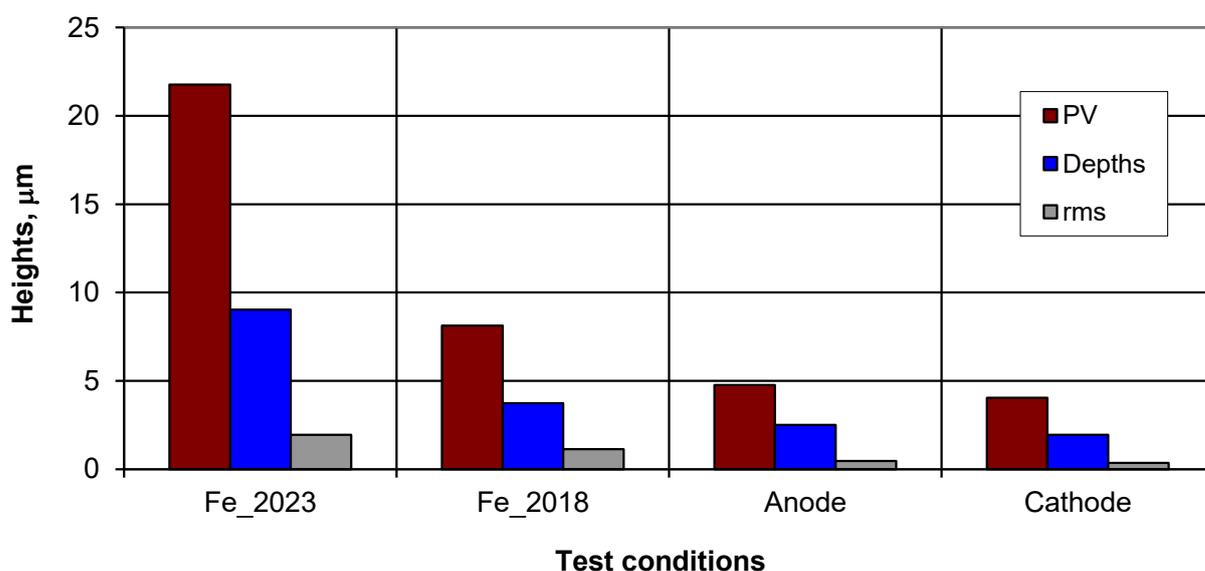


Рис. 6.5. Усредненные по пятнам перепады высот (PV), глубины кратеров и среднеквадратичные отклонения высот (rms) в зависимости от условий опыта.

Как видно, высотные характеристики колебательного разряда (Fe_2023) примерно в 4 – 5 раз превышают характеристики униполярного импульса (анод и катод). Характеристики опыта 2018 года занимают промежуточное положение. Таким образом, наибольшее отличие КР от униполярного импульса заключается в глубине проплавления электрода, в то время как диаметры кратеров различаются сравнительно мало.

Плотность расположения кратеров усреднялась по всем снимкам одного пятна. Полученные значения подвергались двухфакторному дисперсионному анализу по условиям опыта и номерам пятен. Анализ показал отсутствие значимой зависимости плотности кратеров от влияющих факторов. Это не значит, что она действительно отсутствует, а означает только недостаточность наших данных и их большой разброс. Средняя плотность кратеров оказалась равной 320 ± 60 кратеров/мм² (вторая цифра – среднеквадратическое отклонение). Если расположить эти кратеры по узлам квадратной сетки, то среднее расстояние между ними будет равно 56 мкм.

6.4 Реставрация снимков интерференционного анализатора поверхности.

Как уже говорилось ранее, в разделе 6.2 интерференционный анализатор поверхности обладает недостатком в виде появлении на снимках областей отсутствующих данных (Рис. 6.6). Для удобства работы и нужной точности анализа рельефа желательно иметь полный массив данных. Для этих целей был разработан алгоритм, сочетающий интерполяцию и последующее сглаживание двумерного массива высот рельефа. Из методов интерполяции был выбран метод обратных взвешенных расстояний по нескольким точкам. Сглаживание производилось с помощью итерационного алгоритма решения двумерного уравнения Лапласа. Такой метод не только сглаживает интерполированную поверхность рельефа, но и приближает ее к поверхности минимальной площади, что обобщает метод линейной интерполяции в одномерном случае.

6.4.1 Алгоритм восстановления снимков интерполяционными методами

Реализация метода была выполнена в программном пакете Mathcad, v.14.0. Кроме того, была разработана программа на языке C++ с использованием API Win32, в общем дублирующая алгоритм, созданный в Mathcad, однако с большим быстродействием и низкими системными требованиями.

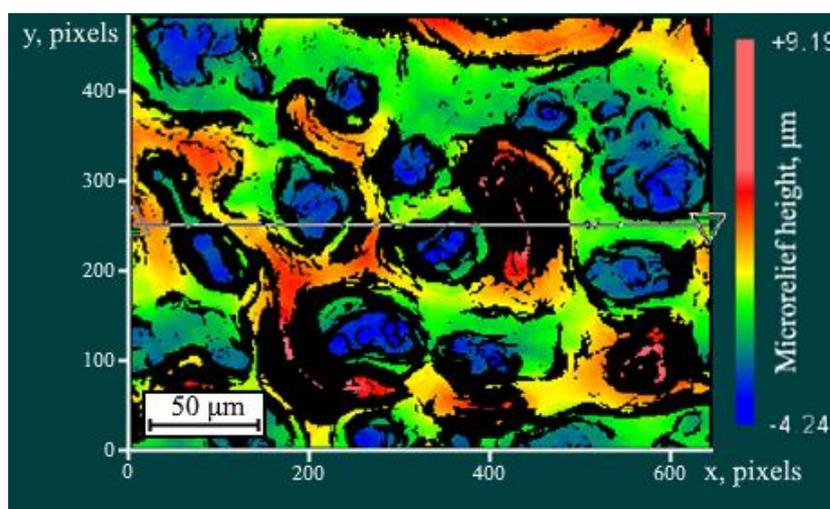


Рис. 6.6. Цветовая карта высот, полученная с помощью анализатора поверхности в программе MetroPro. Черные области – отсутствующие данные.

Основная работа, связанная с коррекцией дефектов снимка и анализом кратеров разрядного пятна, производилась в программном пакете Mathcad. Интерполяция описана в учебниках и справочниках по математике, например, [42, 43]. Процедуры интерполяции имеются в пакетах программ типа Mathcad. И, казалось бы, здесь не должно возникнуть трудностей. Но в двумерной геометрии, из-за сложной формы областей пропущенных данных, готовые процедуры интерполяции Mathcad работали неудовлетворительно. В итоге был выбран метод обратных взвешенных состояний [44],

применяющийся при интерполяции географических карт. Он основан на предположении, что отсутствующее значение может быть аппроксимировано как средневзвешенное значение в точках в пределах определенного расстояния или из заданного числа m ближайших точек. Ближайшие точки к отсутствующему значению имеют больший вес, тогда как отдаленные точки имеют относительно низкое влияние на результат.

Алгоритм интерполяции в общем виде построен следующим образом. Выбирается число направлений (4, 8, 16). Для выбранной отсутствующей точки в определённом направлении производится поиск точки с известной высотой. Запоминаются высота этой точки и расстояние до нее от исходной точки. Так проходятся все направления. Высота исходной точки вычисляется как взвешенное среднее из высот найденных точек. Веса выбираются обратными некоторой степени расстояния p . Расстояния вычисляются по формуле Пифагора. Формула для вычисления искомой высоты имеет вид:

$$A = \frac{\sum_{i=0}^n B_i w_i}{\sum_{i=0}^n w_i}, w = \frac{1}{r_i^p}, \quad (6.1)$$

где B_i – высоты известных точек, w_i – веса, r_i – расстояния от найденных точек до искомой, i – номер направления, p – показатель степени (мы выбирали $p = 1$ или 2). Таким образом последовательно обрабатывались все точки с пропущенными высотами.

При большой доле пропущенных данных, результат интерполяции получается неудовлетворительным: возникают «пилообразные» профили рельефа. Увеличение числа направлений поиска, например, с четырех до восьми, уменьшает число таких дефектов.

Проблема возникает, когда область пропусков выходит на границу матрицы данных. Чтобы ее избежать, предварительно производится восполнение данных на периметре матрицы методом линейной интерполяции. А перед этим, тоже методом линейной интерполяции, восстанавливаются высоты в угловых точках матрицы, если это нужно.

Интерполированное значение записывалось в отдельную матрицу, и по завершению интерполяции всех выбранных точек, исходная матрица и матрица интерполированных значений складывались.

На Рис. 6.7а показана восстановленная матрица данных, интерполированная по четырем точкам. На ней видны упомянутые пилообразные дефекты. Дефекты интерполяции могут быть устранены или уменьшены путем сглаживания.

Удобным способом сглаживания оказалось сглаживание гармонической функцией, т.е. решением уравнения Лапласа. При этом использовался итерационный алгоритм [45, 46]. Его основная формула следует из конечно-разностного представления двумерного оператора Лапласа и имеет вид:

$$A_{i,j}^{n+1} = \frac{1}{4}(A_{i-1,j}^{n+1} + A_{i,j-1}^{n+1} + A_{i+1,j}^n + A_{i,j+1}^n); n = 0,1,2,\dots, \quad (6.2)$$

где A – значения высот; индексы i и j – номера строки и столбца массива соответственно; n – номер предыдущей итерации; $n+1$ – номер текущей итерации. Результатом 30 итераций стала сглаженная карта рельефа пятна разряда (Рис. 6.7б).

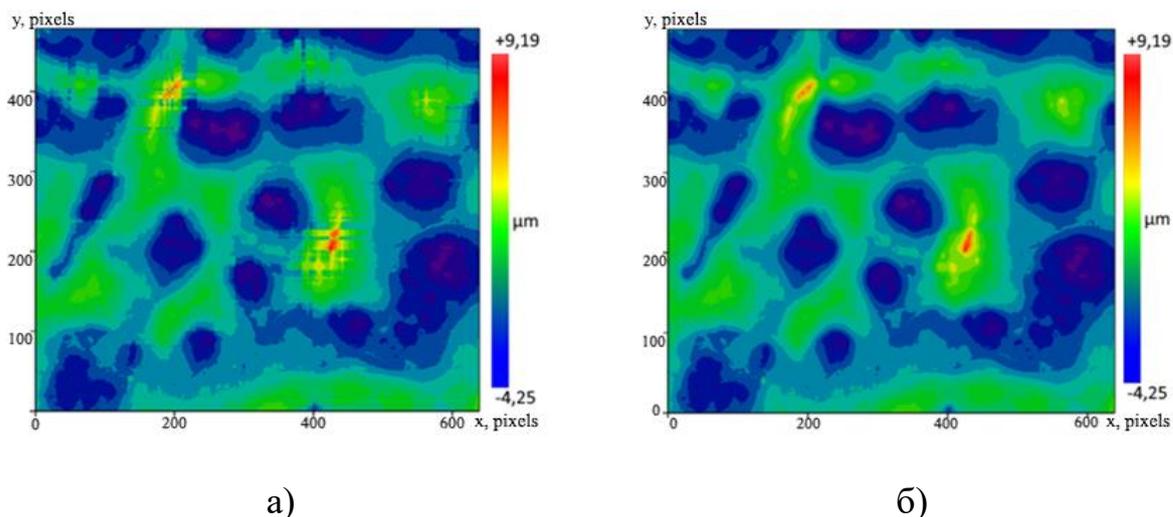


Рис. 6.7. а) Карта высот, построенная с применением интерполяции взвешенным средним по 4 точкам; б) Сглаженная карта высот.

Оператор (6.2) не только сглаживает неровности, но и приближает интерполируемую поверхность к форме поверхности с минимальной площадью, что уменьшает вероятность появления ненужных выступов или впадин.

После восстановления пропущенных высот следует установить уровень, от которого будут отсчитываться глубины кратеров и высоты валов. Поскольку на снимке нет следов исходной поверхности, то воспользуемся законом сохранения массы. В данном случае он утверждает, что сумма объемов кратеров равна сумме объемов валов плюс объем эродированного (испаренного) металла. Последний объем, как показывает прошлый опыт, примерно на порядок меньше объемов перемещенного металла из кратеров в валы, и им можно пренебречь. В таком случае можно построить условную базовую плоскость, которая и будет линией раздела между кратерами и валами. Базовую плоскость можно построить методом наименьших квадратов. Затем производится пересчет высот от базовой плоскости.

После восстановления недостающих данных и построения базовой плоскости создается двухмерная топографическая карта кратеров (Рис. 6.8).

На карте зоны с отрицательными значениями высот (кратеры) отмечены голубым цветом, а положительные высоты (валы, возвышенности) оставлены пустыми. Линия, разделяющая окрашенную и неокрашенную области, является линией нулевого уровня и лежит в базовой плоскости α .

На нулевом уровне кратеры могут сливаться. Поэтому проводится еще одна плоскость β на уровне, скажем, $-1,5$ мкм (при необходимости уровень можно регулировать), в целях упрощения идентификации кратеров. Области ниже этого второго уровня залиты синим цветом. Наличие этого дополнительного контура помогает различить отдельные кратеры.

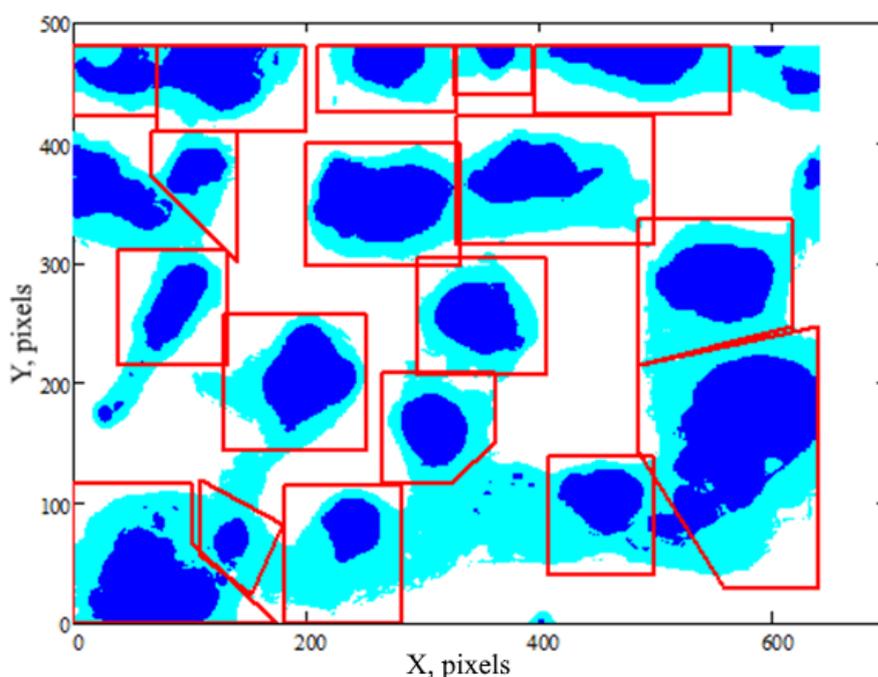


Рис. 6.8. Карта кратеров с рамками, содержащими единичный кратер.

Далее кратеры вручную, в интерактивном режиме, заключаются в рамки из прямоугольников или многоугольников (до 6 углов). Проще всего заключить кратеры в прямоугольные области со сторонами, параллельными координатным осям. Координаты вершин записываются в специальные матрицы.

Затем каждая рамка с кратером обрабатывается отдельно. Отрицательные высоты считаются принадлежащими кратерам, остальные точки игнорируются. Число пикселей с отрицательными высотами пропорционально площади кратера, а сумма их высот – объему кратера. Также определяются максимальная глубина кратера, средняя глубина, условный диаметр кратера как диаметр круга с площадью, равной площади кратера. Определяется условный центр кратера как центр тяжести его объема. Вычисляются наименьшие расстояния между центрами кратеров.

6.4.2 Подробный анализ кратеров по восстановленным данным

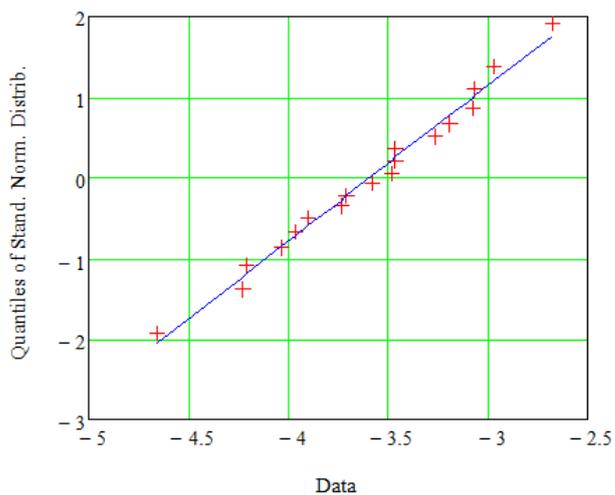
Все найденные в предыдущем разделе характеристики кратеров являются случайными величинами. Поэтому с параметрами разряда могут быть связаны только параметры распределений этих характеристик, а не индивидуальные характеристики. По опыту прошлой работы [41] можно ожидать, что диаметры, площади и объемы имеют нормально-логарифмическое распределение (НЛР), а глубины и высоты – нормальное (НР). Все рассчитанные значения сведены в единую Таблицу 6.4.

Таблица 6.4. Статистические характеристики параметров кратеров

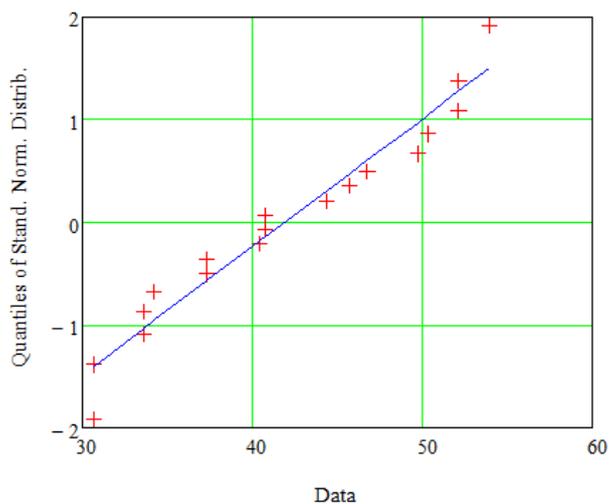
	Объем, мкм ³	Площ., мкм ²	Диаметр , мкм	Глубин а, мкм	Ср. глуб., мкм	Расст., мкм
Распределение	НЛР	НЛР	НЛР, НР	НР	НР	НР
Минимум	562	493	25.0	2.68	1.03	30.6
Максимум	6093	3734	68.9	4.66	2.00	53.9
Среднее	2097	1401	40.8	3.60	1.45	41.9

Медиана	1793	1251	39.9	3.53	1.46	40.8
Станд. отклон.	-	-	11.0	0.51	0.23	7.8
Средн. геометр.	1751	1225	39.5	-	-	-
Геом. ст. откл.	1.88	1.71	1.31	-	-	-

Для теста на нормальность создается квантильный, или вероятностный, график, по методике, описанной, например, в [39]. По оси абсцисс отложены значения вектора интересующей нас случайной величины, упорядоченные по возрастанию. По оси ординат отложены квантили стандартного нормального распределения $N(0, 1)$ от величин $(2k-1)/2n$; $k = 1 \dots n$; n – число элементов вектора (выборки). Нормальное распределение в этих координатах изображается прямой линией, угловой коэффициент которой равен $1/\sigma$, где σ – среднеквадратичное отклонение. Эта прямая пересекает ось абсцисс в точке, равной среднему значению. Два примера таких тестовых графиков представлены на Рис. 6.9 а,б. На левом графике представлено распределение глубин кратеров. Видно, что наблюдаемые глубины очень хорошо располагаются вдоль прямой линии. На правом графике показано распределение ближайших расстояний между центрами кратеров. Здесь согласие с нормальным распределением не столь хорошее, но все же удовлетворительное.



а)



б)

Рис. 6.9. Тест на нормальность распределений. а) Распределение Глубин кратеров (среднее $-3,33$ мкм; станд. откл. $0,69$ мкм). б) Ближайшие расстояния между центрами кратеров (среднее $41,9$ мкм; станд. откл. $7,8$ мкм).

6.5 Выводы к шестой главе

Работа демонстрирует, что анализатор поверхности NewView 5010 является эффективным и информативным методом исследования разрядных пятен на поверхности электродов. В частности, этот метод позволяет измерять глубины и объемы кратеров и другие геометрические характеристики

По снимкам интерференционного микроскопа проведено измерение диаметров кратеров в 16 разрядных пятнах. Проведен статистический анализ выборок диаметров. Выяснено, что распределение выборок удовлетворительно описывается логарифмически-нормальным распределением. По данным дисперсионного анализа, средние значения логарифмов диаметров зависят прежде всего от условий эксперимента (колебательный или униполярный разряд, электрод является анодом или

катодом). Значительно слабее они зависят от запасенной энергии конденсатора. Изменение запасенной энергии ведет к изменению площади пятна, причем таким образом, что средняя плотность тока через пятно остается примерно постоянной. Плотность расположения кратеров не зависит значимо от условий эксперимента. Униполярный разряд отличается от колебательного, прежде всего меньшей глубиной проплавления поверхности электрода. Катод отличается от анода несколько меньшими средним диаметром и глубиной кратеров.

Помимо этого, предложен и разработан новый подход к компьютеризированной обработке значений высот поверхности с использованием программного пакета Mathcad. Сюда входят методы обнаружения кратеров, образовавшихся в результате разряда на электродах, и измерения основных характеристик, таких как площадь, объем, диаметр, глубина, расстояние между центрами кратеров и локальные деформации поверхности.

Дополнительные исследования могут выявить экспериментальные корреляции с предсказаниями существующих теорий и дополнить представления о механизмах развития эрозии вследствие искровых разрядов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из поставленных задач, проведенные эксперименты позволяют, сделать некоторые умозаключения, связанные со способом управления синтезом наночастиц методом искрового разряда. Определено влияние различных электрических характеристик установки на получаемые образцы, а также разработан ряд методов определения степени влияния параметров на процесс синтеза.

Наработка образцов при различных рабочих параметрах, показала, что выход нанопорошков линейно увеличивается с энергией разряда. Более тугоплавкие металлы, такие как Ti и Fe, дают более низкие выходы, чем Al или Cu. Размеры частиц 5-10 нм, с узким распределением. Полученные данные позволяют прогнозировать скорость синтеза нанопорошка в зависимости от вводимой энергии и материала электродов.

Измерения энергетических параметров показали, что только 15-20% энергии накопителя затрачивается в разрядном канале, что является одной из причин ограничивающих производительность. Тем не менее, результаты не отменяют возможность повышения производительности метода и влияния на процесс синтеза, за счет поиска более эффективного способа подвода энергии к разрядному каналу.

Также проведен анализ поверхности пятен разрядов, на железных электродах. В ходе исследования применен интерференционный анализатор поверхности NewView5010. Из полученных карт высот были составлены выборки диаметров кратеров, а также некоторые усредненные параметры шероховатости поверхности пятен, полученных при разных условиях протекания разряда. Статистический анализ показал, что логарифмы диаметров кратеров подчиняются нормальному распределению, что подтвердили тесты по критериям Колмогорова - Смирнова, а также омега квадрат. Также определено, что диаметры кратеров в значительной степени

зависят от режима разряда и полярности электрода, чем от вводимой энергии в разрядный канал.

Для более подробного исследования параметров пятен разрядов, возникла необходимость в реставрации пропущенных участков на изображениях рельефа поверхности, вследствие физических особенностей интерференционной микроскопии. Используя методы интерполяции, был разработан подход восстановления снимков. Отсутствующие точки данных интерполировались линейной перекрестной интерполяцией, а затем сглаживались с помощью решения двумерного уравнения Лапласа. По восстановленным данным стало возможным извлечение таких параметров как объем, глубина и расстояние между кратерами. Алгоритм интерполяции и вычисления параметров снимков был произведен в программном пакете Mathcad. Кроме этого разработано приложение для Windows, позволяющее проводить, экспресс интерполяцию с возможностью графической визуализации и сохранением восстановленного массива данных.

Таким образом, в работе систематически анализируется установка искрового разряда и условия получения наночастиц. Это дает понимание того, каким образом возможно контролировать характеристики наночастиц и скорость синтеза установки. Также предполагается, что дальнейшие исследования характера эрозии электродов могут пролить свет на пути повышения производительности метода в целом.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Лукашин А. В., Елисеев А. А. Химические методы синтеза наночастиц //М.: Химия.–2007.–279 с. – 2007.
2. Михайлов М. Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов:[учебное пособие]. – 2012.
3. Федотов А. А. и др. Метод синтеза наноструктурных электрокатализаторов, основанный на магнетронно-ионном распылении //Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53. – №. 6. – С. 803-803.
4. Багров А. А., Хотеева А. В. СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ШАРОВОГО РАЗМОЛА И ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ZnO //Научные исследования в современном мире. Теория и практика. – 2023. – С. 60-62.
5. Tulinski M., Jurczyk M. Nanomaterials synthesis methods //Metrology and Standardization of Nanotechnology: Protocols and Industrial Innovations. – 2017. – С. 75-98.
6. Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Золь-гель технологии //Нанодисперсный кремнезем. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2012.
7. Котов, Ю. А. Электрический взрыв проволоки – метод получения слабоагрегированных нанопорошков / Ю. А. Котов // Российские нанотехнологии. – 2009. – № 4. – С. 18–20.
8. Ivanov, V. V. Synthesis of Nanoparticles in a Pulsed-Periodic Gas Discharge and Their Potential Applications / V. V. Ivanov, A. A. Efimov, D. A. Myl'nikov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – № 92. – P. 494–500.
9. Tabrizi, N. S. Synthesis of mixed metallic nanoparticles by spark discharge / N. S.Tabrizi, Q. Xu, N. M. van der Pers, et al // Journal of Nanoparticle Research. – 2009. – № 11. – P. 1209–1218.
10. Moein, Arzi. Generation of NiTi Nanoparticles via High Voltage Spark Discharge in Inert Gas / MoeinArzi, Milad Sabzehparvar, Mohamad Hassan Amin, et al// AIP Conference Proceedings. – 2018. – № 1920. – № 020042.

11. Moein, Arzi. Nanostructural study of NiTi–TiO₂–C core–shell nanoparticles generated by spark discharge method / Moein Arzi, Milad Sabzehparvar, Sayed Khatiboleslam, et al // Applied Physics A. – 2018. – № 124. – № 625.
12. Kotov, Yu. A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders / Kotov Yu. A. // Journal of Nanoparticle Research. – 2003. – № 5. – P. 539 – 550.
13. Котов, Ю. А. Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при испарении мишени импульсно-периодическим СО₂ лазером / Ю. А. Котов, Осипов, В. В., Иванов, М. Г. и др. // Журнал технической физики. – 2002. – № 72. – С. 76-82.
14. Бардаханов, С. П. Применение мощных ускорителей типа ЭЛВ для получения нанопорошков / Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксано Н.К. и др. // Problems of Atomic Science and Technology. – 2008. – № 5. – С. 165-168.
15. 23. Соковнин, С.Ю. Применение импульсного электронного пучка для получения нанопорошков некоторых оксидов / С. Ю. Соковнин, В. Г. Ильвес. – Екатеринбург: УрО РАН, 2012. – 316 с.
16. Федотчева Т. А. и др. Перспективы применения наночастиц золота, серебра и оксида железа для повышения эффективности химиотерапии опухолевых новообразований //Химико-фармацевтический журнал. – 2015. – Т. 49. – №. 4. – С. 11-22.
17. Ефимов А. А. и др. Получение аэрозольных наночастиц в многоазорном газоразрядном генераторе //Письма в Журнал технической физики. – 2013. – Т. 39. – №. 23. – С. 51-57.
18. Harra J. et al. Coating of silica and titania aerosol nanoparticles by silver vapor condensation //Aerosol Science and Technology. – 2015. – Т. 49. – №. 9. – С. 767-776.
19. Byeon J. H., Kim Y. W. Au-TiO₂ nanoscale heterodimers synthesis from an ambient spark discharge for efficient photocatalytic and photothermal activity //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2014. – Т. 6. – №. 2. – С. 763-767.

20. Efimov A. A. et al. Synthesis of nanoparticles by spark discharge as a facile and versatile technique of preparing highly conductive Pt nano-ink for printed electronics //Nanomaterials. – 2021. – T. 11. – №. 1. – C. 234
21. Choi H. et al. Controlled electrostatic focusing of charged aerosol nanoparticles via an electrified mask //Journal of Aerosol Science. – 2015. – T. 88. – C. 90-97.
22. Barborini, E., Piseri, P., Podesta, A. and Milani, P. (2000). Cluster beam microfabrication of patterns of three-dimensional nanostructured objects, Appl. Phys. Lett., 77, pp. 1059–1061. 33.
23. [Bellacicca, A., Santaniello, T. and Milani, P. (2018). Embedding electronics in 3D printed structures by combining fused filament fabrication and supersonic cluster beam deposition, Addit. Manuf., 24, pp. 60–66.
24. Byeon J. H., Roberts J. T. Aerosol-based fabrication of biocompatible organic–inorganic nanocomposites //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2012. – T. 4. – №. 5. – C. 2693-2698.
25. Kurlyandskaya G. V. et al. Magnetic nanoparticles obtained by electrophysical technique: focus on biomedical applications //Physics of the Solid State. – 2021. – T. 63. – №. 10. – C. 1447-1461.
26. Volkov I. A. et al. Platinum based nanoparticles produced by a pulsed spark discharge as a promising material for gas sensors //Applied Sciences. – 2021. – T. 11. – №. 2. – C. 526.
27. Vasiliev A. et al. Gas Sensor with Reduced Humidity Response, Based on Metal Oxide Nanoparticles Synthesized by Spark Discharge //Oriental Journal of Chemistry. – 2018. – T. 34. – №. ARTICLE. – C. 648-654.
28. Shahidi S. et al. In-situ synthesis of CuO nanoparticles on cotton fabrics using spark discharge method to fabricate antibacterial textile //Journal of Natural Fibers. – 2018. – T. 15. – №. 6. – C. 870-881.
29. Tyagi R., Das A. K., Mandal A. Electrical discharge coating using WS₂ and Cu powder mixture for solid lubrication and enhanced tribological performance //Tribology International. – 2018. – T. 120. – C. 80-92.

30. Joe Y. H. et al. Correlation between the antibacterial ability of silver nanoparticle coated air filters and the dust loading //Aerosol and Air Quality Research. – 2013. – Т. 13. – №. 3. – С. 1009-1018.
31. Niessner R. The many faces of soot: characterization of soot nanoparticles produced by engines //Angewandte Chemie International Edition. – 2014. – Т. 53. – №. 46. – С. 12366-12379.
32. Vons V. A. et al. Hydrogen storage properties of spark generated palladium nanoparticles //International journal of hydrogen energy. – 2010. – Т. 35. – №. 11. – С. 5479-5489.
33. Sabzehparvar M., Kiani F., Tabrizi N. S. Spark discharge generation of superparamagnetic Nickel Oxide nanoparticles //Materials Today: Proceedings. – 2018. – Т. 5. – №. 7. – С. 15821-15827.
34. Pfeiffer T. V., Feng J., Schmidt-Ott A. New developments in spark production of nanoparticles //Advanced Powder Technology. – 2014. – Т. 25. – №. 1. – С. 56-70.
35. Пульцин Н. М. Взаимодействие титана с газами //М.: Металлургия. – 1969. – С. 183.
36. Шваб, А. Измерения на высоком напряжении: измерительные приборы и способы измерения / А. Шваб. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 232 с.
37. Мыльников, Д. А. Исследование влияния режимов энерговодода и газовой атмосферы на синтез наночастиц в импульсно-периодическом газовом разряде: диссертация к.т.н. МФТИ / Д. А. Мыльников – Долгопрудный, 2018.
38. <https://www.zygo.com>
39. Тюрин Ю.Н., Макаров А.А. Анализ данных на компьютере. Изд. 3-е. М.: ИНФРА-М, 2002. 528 с.
40. Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 816 с.

41. Бекетов И.В., Багазеев А.В., Азаркевич Е.И., Колеух Д.С. Исследование электродных пятен от искрового разряда с помощью интерференционного микроскопа // Известия высших учебных заведений. Физика. 61(9/2), 161-165 (2018)
42. Березин И.С., Жидков Н.П. Методы вычислений. 2-е изд. М.: Физматлит, 1962. Т. I.
43. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1978. 832 с.
44. Мальцев Д.П. Выбор метода для функции интерполяции. <https://files.scienceforum.ru/pdf/2020/5ee1f4f775cba.pdf>
45. D. Potter. Computational Physics. London: John Wiley & Sons, 1973.
46. Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. Проблемы гидродинамики и их математические модели. М.: Наука, 1977. 408 с.