

Управление процессом электроразрядного синтеза наноуглерода из газообразных углеводородов на металлических поверхностях

*Л. З. Богуславский^a, Д. В. Винниченко^a, Н. С. Назарова^a,
Ю. О. Адамчук^a, С. В. Чушак^a, С. С. Козырев^b

^aИнститут импульсных процессов и технологий НАН Украины,

г. Николаев, 54018, Украина, *e-mail: dpes@iipr.com.ua

^bНациональный университет кораблестроения,

г. Николаев, 54025, Украина

Разработана система управления процессом высоковольтного высокочастотного электроразрядного синтеза наноуглерода на металлических поверхностях в среде углеродосодержащих газов. Получены критерии, определяющие производительный режим синтеза наноуглерода. Управление синтезом осуществляется по минимаксному критерию оптимальности и позволяет поддерживать величину тока в диапазоне продуктивного режима синтеза углеродных наноматериалов с onion-like структурой. Управление движением образца металлической поверхности относительно электрода в процессе синтеза обеспечивает равномерность покрытия поверхности слоем синтезированного наноуглеродного материала.

Ключевые слова: электроразрядный синтез наноуглерода, газообразные углеводороды, высоковольтный высокочастотный разряд, система управления, критерий оптимальности.

УДК 681.51:537.523: 661.666.4:667.64

DOI: 10.5281/zenodo.1297927

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанопокрывтия находят применение во многих областях науки, промышленности, техники и инженерии. Они используются для повышения прочности материалов, улучшения антикоррозионных свойств, создания антифрикционных материалов, для защиты от различных видов излучения [1–4]. Известные в настоящее время методы нанесения наноуглеродных покрытий, такие как газоплазменный метод, электродуговой метод, химическое и физическое осаждение из паровой фазы, детонационное напыление, лазерная наплавка и другие [5–7], отличаются низкой производительностью, высокой стоимостью или неудовлетворительное качество покрытий, поэтому их промышленное использование затруднено.

Метод высокочастотного электроразрядного синтеза углеродных наноматериалов на металлических поверхностях из углеродосодержащих газов, разработанный в Институте импульсных процессов и технологий НАН Украины, позволяет одновременно синтезировать наноуглерод с onion-like структурой и формировать на его основе наноструктурированные покрытия [8]. Метод основан на получении наночастиц углерода под воздействием неравновесной плазмы, образовавшейся при высокочастотном высоковольтном разряде в углеродосодержащем газе [9], с осаждением их на металлическую поверх-

ность, используемую в качестве противозащитного электрода. Он имеет высокие показатели производительности и высокое качество полученных наноуглеродных покрытий, что соответствует требованиям к производству в промышленных масштабах. Для внедрения данного метода в промышленное производство и обеспечения эффективности электроразрядной обработки [10] необходимо обеспечить управляемость технологического процесса синтеза наноуглерода на металлических поверхностях на всех его стадиях.

Проведенный анализ технологического процесса электроразрядного синтеза наноуглерода из углеродосодержащих газов на металлических поверхностях как объекта управления показал, что он относится к сложным системам, процессы в которых существенно различаются по скоростям и параметрам. На основе анализа алгоритма работы высоковольтной электроразрядной установки для синтеза наноуглерода на металлических поверхностях и ее обобщенной модели управления [11] выделены составные части управляемого технологического процесса. К ним относятся вспомогательные операции по подаче и обеспечению необходимых параметров газового сырья, а также базовые операции, непосредственно обеспечивающие процесс синтеза наноуглерода в реакционном объеме и нанесения его на металлическую поверхность. Набор вспомогательных

операций зависит от конструкции технологического оборудования, от типа системы подачи газа в реакционный объем и ее элементов. Алгоритм работы подсистемы управления вспомогательными операциями задается циклограммой работы исполнительных механизмов и состоянием конечных датчиков, определенным в виде диаграммы положений датчиков. Базовые операции обеспечивают нужный режим разряда в реакционном объеме, заполненном углеродосодержащим газом, для поддержания продуктивного режима электроразрядного синтеза и необходимую траекторию движения обрабатываемой металлической поверхности относительно электрода для обеспечения требуемых параметров наноуглеродного покрытия. Продуктивный режим синтеза, в отличие от холостого режима, обеспечивает получение наноуглерода с onion-like структурой.

Цель работы – построение системы управления режимом разряда в процессе электроразрядного синтеза наноуглерода на металлических поверхностях из углеродосодержащих газов для поддержания продуктивного режима синтеза углеродных наночастиц с onion-like структурой на металлической поверхности и достижения однородности наноуглеродного покрытия.

МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Каждый этап технологического процесса высокочастотного высоковольтного электроразрядного синтеза наноуглерода из углеродосодержащих газов на металлических поверхностях имеет свои координаты вектора состояния и критерии оптимальности, поэтому при создании системы управления может быть применен метод декомпозиции, когда синтез отдельных подсистем управления производится независимо друг от друга. Подсистема управления режимом разряда должна обеспечить продуктивный режим синтеза наноуглерода с onion-like структурой. Синтез наноуглерода из углеродосодержащего газа на обрабатываемой металлической поверхности происходит в неравновесной плазме электрического газового разряда. В качестве источника разрядных импульсов используется высоковольтный высокочастотный генератор импульсов напряжения прямоугольной или синусоидальной формы с уровнем напряжения от единиц до десятков киловольт и частотой от 1 до 100 кГц. Разряд происходит в межэлектродном промежутке «острие–плоскость» между электродом и металлической поверхностью, расположенными в реакторе, заполненном углеродосодержащим газом. Синтез наночастиц углерода на металлической поверхности происходит под действием электрических разрядов

одновременно на углеродосодержащий газ и обрабатываемую металлическую поверхность.

Задачей системы управления процессом разряда в газовой среде реакционного объема является поддержание необходимых значений параметров неравновесной плазмы, обеспечивающих продуктивный режим синтеза углеродных наноматериалов с onion-like структурой на металлической поверхности, в условиях действия внешних возмущений и наличия определенных ограничений.

Координатами вектора состояния режима разряда в реакционном объеме, которые обеспечивают технологический результат синтеза наноуглерода, руководствуясь исследованиями электрофизических характеристик высоковольтной обработки газообразных углеводородов, можно считать следующие параметры: U_p – рабочее напряжение синтеза; $I_{\text{раз}}$ – разрядный ток; P – потребляемая мощность; l – длина разрядного промежутка и T – температура в реакционном объеме.

По результатам проведенных исследований установлено, что значения параметров неравновесной плазмы, обеспечивающих продуктивный режим синтеза углеродных наноматериалов с onion-like структурой, зависят от мощности, введенной в канал разряда [12]. Таким образом, продуктивный режим синтеза ограничивается определенным значением мощности в канале разряда.

При стабилизированном разрядном токе $I_{\text{раз}}$ и линейном характере зависимости рабочего напряжения синтеза U_p от длины разрядного промежутка l [13] вводимая в канал разряда мощность будет пропорционально зависеть от длины канала разряда. Так как выходная мощность пропорциональна входной с коэффициентом пропорциональности, равным КПД электротехнической системы, то и входная мощность будет пропорциональна длине разрядного промежутка.

При постоянном напряжении на входе электротехнической системы границы продуктивного режима синтеза будут определяться интервалом значений входного тока $I \in \Delta I_{\text{пр}}$, соответствующим выбранному рабочему интервалу длины межэлектродного промежутка. Наличие границ значений тока продуктивного режима синтеза при фиксированном напряжении питания позволяет наложить ограничения на текущую величину тока для предотвращения выхода из продуктивного режима синтеза углеродных наноматериалов с onion-like структурой.

С целью определения оптимального закона управления и критерия оптимальности проведено исследование функции потерь режима

разряда в газовой среде реакционного объема в процессе синтеза углеродных наноматериалов.

Необходимым условием синтеза является нахождение значения тока в диапазоне $\Delta I_{пр}$, который обеспечивает продуктивный режим. При невыполнении этого условия синтез не происходит, и потери равны энергии в разрядном импульсе W , поэтому функцией потерь для единичного разряда будет:

$$\Pi_i = \begin{cases} 0, & I \in \Delta I_{пр}, \\ W, & I \notin \Delta I_{пр}, \end{cases}$$

а при непрерывной работе – $\Pi_N(W) = \sum_{i=1}^{N_0} W_i$, где N – общее число импульсов; N_0 – число импульсов с током $I \notin \Delta I_{пр}$.

На основе исследования функции потерь Π_N с учетом стохастичности объекта принят минимаксный критерий оптимальности системы автоматического управления: $M(\Pi_N) = M(N_0/N) = \min$ [14]. Такой критерий обеспечивает минимум максимального риска, в нашем случае максимально возможных потерь энергии, и требует максимальной скорости возврата системы к продуктивному режиму, то есть система управления должна быть оптимальной по быстродействию. Главным принципом оптимального управления по быстродействию является принцип максимума Понтрягина [15]. В соответствии с ним при отклонении от производительного режима, когда значение тока выходит из допустимого диапазона $I \notin \Delta I_{пр}$, управляющая функция должна мгновенно принимать максимальное значение, что может обеспечить релейный закон управления:

$$\Psi = \begin{cases} 1, & I \notin \Delta I_{пр}, \\ 0, & I \in \Delta I_{пр}. \end{cases}$$

Количество образовавшегося нанюглерода почти пропорционально зависит от мощности источника питания, то есть от величины потребляемого тока. Таким образом, для обеспечения наибольшего выхода нанюглерода необходимо поддерживать значение среднеквадратического тока в заданном диапазоне $I \in \Delta I_{пр}$. Толщина покрытия зависит от продолжительности обработки поверхности.

Полученная эмпирическая зависимость тока $I(l)$ от длины межэлектродного промежутка имеет линейный характер, что позволяет в качестве канала управляющего воздействия использовать величину межэлектродного промежутка l . Каналом возмущающих воздействий также является длина разрядного промежутка l , поскольку имеет место стохастическое изменение его величины в процессе синтеза. Происходит это в

результате неконтролируемого образования на конце электрода проводящего нанюглеродного материала, что приводит к уменьшению величины разрядного промежутка, а следовательно, и разрядного тока, и требует реакции системы управления. Алгоритм работы системы управления режимом разряда в газовой среде реакционного объема приведен на рис. 1, а блок-схема системы управления – на рис. 2.

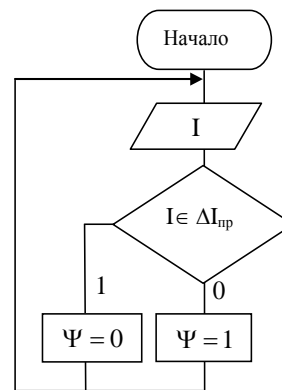


Рис. 1. Алгоритм работы системы управления режимом разряда.

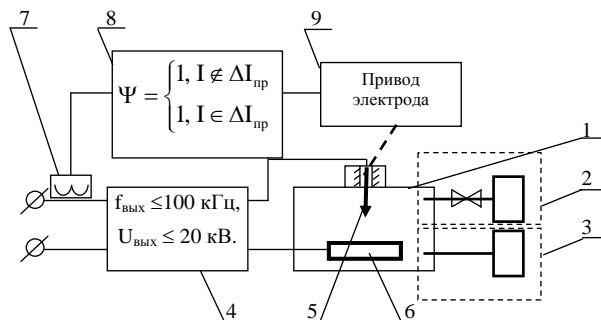


Рис. 2. Блок-схема системы управления режимом разряда.

С помощью датчика тока 7 постоянно определяется текущее значение среднеквадратического потребляемого тока I . Если значение тока не находится в диапазоне $I \notin \Delta I_{пр}$, это означает выход из зоны продуктивного режима. Происходит это из-за изменения величины межэлектродного промежутка между обрабатываемой поверхностью 6 и электродом 5, находящимися в реакционном объеме l , за счет налипания на конце электрода 5 нанюглеродного материала. В этом случае по управляющему сигналу ($\Psi = 1$) регулятора режима разряда 8 включается исполнительный механизм 9, который является приводом электрода, при этом электрод 5 резко несколько раз перемещается вниз и вверх. В результате резкого возвратно-поступательного движения электрода проводящий нанюглеродный материал, образовавшийся на конце электрода и уменьшивший величину разрядного промежутка, разрушается, а межэлектродный промежуток снова увеличивается, обеспечивая

выполнение условия $I \notin \Delta I_{пр}$. После чего управляющий сигнал ($\Psi = 0$) регулятора выключает исполнительный механизм 9, и движение электрода прекращается. В качестве датчика тока 7 используется трансформатор тока, в качестве регулятора режима газового разряда – релейный регулятор 8. Исполнительным механизмом, то есть приводом электрода 9, является электромагнит.оборот газообразного углеродосодержащего сырья в реакционном объеме 1 происходит посредством системы емкостей 2, 3 с автономным управлением, поддерживающим необходимые параметры сырья.

Таким образом, система управления режимом разряда в газовой среде реакционного объема, которая построена по минимаксному критерию оптимальности, позволяет поддерживать разрядный ток в заданном диапазоне. Это обеспечивает получение достаточного количества плазмы для образования углеродных наноструктурных материалов с onion-like структурой, а также поддерживает электродинамические и термодинамические характеристики неравновесной плазмы, которые необходимы для создания углеродных покрытий заданной наноструктуры с малым статистическим рассеянием их размеров. Толщина покрытия регулируется продолжительностью обработки поверхности.

Синтез углеродных наноматериалов из углеродосодержащих газов на металлических поверхностях требует обеспечения равномерности покрытия поверхности слоем синтезированного нанокристаллического материала [16]. При статическом неподвижном взаиморасположении электрода и обрабатываемой поверхности обеспечить равномерность покрытия невозможно, поскольку формирование канала разряда является стохастическим процессом, что провоцирует образование уплотнений в непредсказуемых местах.

С целью обеспечения равномерности нанокристаллического покрытия предложено реализовать управление равномерным перемещением обрабатываемого образца поверхности относительно электрода в процессе синтеза нанокристаллического материала из углеродосодержащего газа. Структурная схема системы управления движением образца металлической поверхности относительно электрода приведена на рис. 3.

Для обеспечения движения образца поверхности относительно электрода разработана автоматическая микроконтроллерная система, управляющая исполнительным механизмом, который обеспечивает возвратно-поступательное движение образца по координате X и его пошаговое перемещение по координате Y относительно электрода. В процессе получения нанокристаллических покрытий металлическую поверхность образца перемещают относительно электрода с заданной скоростью по заданной траектории, формируя тем самым слой покрытия требуемых толщины и качества.

родных покрытий металлическую поверхность образца перемещают относительно электрода с заданной скоростью по заданной траектории, формируя тем самым слой покрытия требуемых толщины и качества.

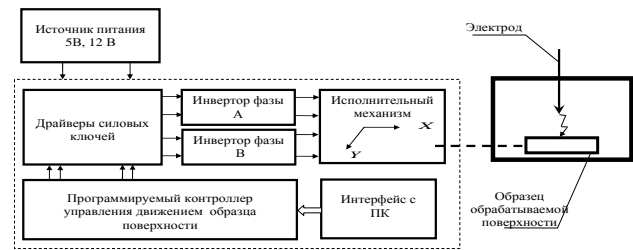


Рис. 3. Структурная схема системы управления движением образца обрабатываемой поверхности относительно электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗРАБОТАННОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ

С помощью разработанной системы управления процессом электроразрядного синтеза нанокристаллического углерода из газообразных углеводородов получено наноструктурированное углеродное покрытие на медной поверхности. При обработке поверхности меди знакопеременными импульсами разрядного тока частотой 56 кГц в среде углеродосодержащего газа с использованием разработанной системы управления на металлической поверхности сформирован слой нанокристаллического углерода со структурой, показанной на рис. 4а. Изображение получено с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6700F. На рис. 4б показано изображение того же образца покрытия при большем увеличении микроскопа.

Рентгеноструктурный анализ полученного покрытия проведен в Национальном университете кораблестроения имени адмирала Макарова на дифрактометре ДРОН-3. Исследован образец медной пластины, на который нанесено управляемым электроразрядным способом нанокристаллическое покрытие, и контрольный чистый образец. В качестве источника рентгеновских лучей применялась рентгеновская трубка 2,4БСВ-24Cu (длина волны характеристического излучения равна 0,154178 нм) с использованием Ni β -фильтра. Вращение образцов выбиралось в интервале двойных углов от 30° до 115°. Ускоряющее напряжение на трубке составляло 45 кВ, ток накала – 30 мА. Скорость развертки – 1 град/мин, скорость движения диаграммной ленты – 60 мм/час. Чувствительность прибора – 250 имп/с.

Результаты рентгеноструктурного анализа (значение полученных двойных углов отражения и соответствующие им значения межплоскостных расстояний) приведены в таблице, в которой приняты следующие обозначения: $d_{\text{экспер.}}$ – межплоскостное расстояние в Å, полученное

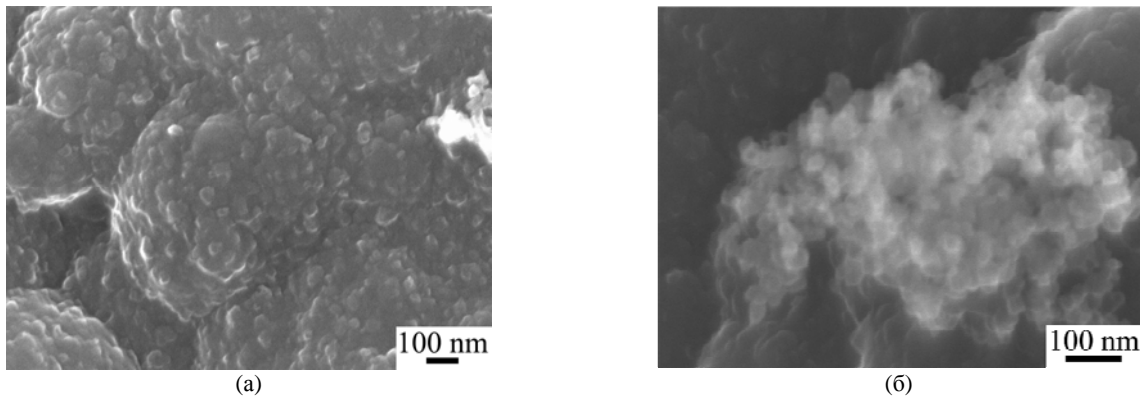


Рис. 4. Структура нанокarbonного покрытия на поверхности меди.

Данные дифрактометрического анализа образцов меди

Угол 2θ , град. Без покрытия С покрытием	$d_{\text{экспер}}$, Å	$d_{\text{лит}}$, Å	Фаза	Интенсивность, имп. Без покрытия С покрытием	Изменение интенсивности, %
<u>43,65</u> 43,8	<u>2,074</u> 2,067	2,08	$\text{Cu}_{[111]}$	<u>6900</u> 3000	-56,5
<u>50,8</u> 50,75	<u>1,797</u> 1,799	1,798	$\text{Cu}_{[200]}$	<u>4800</u> 2300	-52,1
<u>74,4</u> 74,4	<u>1,275</u> 1,275	1,271	$\text{Cu}_{[220]}$	<u>6800</u> 3700	-45,59

экспериментально; $d_{\text{лит}}$ – межплоскостное расстояние в Å, из справочника.

Фазовый анализ исследованных образцов меди не выявил изменения состава до и после обработки, на дифрактограмме присутствуют четкие пики, принадлежащие меди (других кристаллических фаз не обнаружено). При исследовании обработанного образца наблюдаются незначительное увеличение параметра решетки от $a = 0,36149$ нм в исходном состоянии до $a = 0,36160$ нм после обработки (эталонное значение $a = 0,3615$ нм), а также существенное снижение уровня интенсивности пиков от 2 до 3 раз, в зависимости от толщины слоя покрытия, что может свидетельствовать о появлении новой аморфной фазы на поверхности металла. Полученное покрытие ослабляет отраженную волну с длиной $\lambda_{\text{Ka}} = 0,154178$ нм.

ВЫВОДЫ

Проведен анализ технологического процесса электроразрядного синтеза нанокarbonа на металлических поверхностях как объекта управления, показавший, что он относится к сложным системам, которые могут быть представлены фрагментарно. Установлено, что процессы в отдельных технологических циклах синтеза существенно различаются по скоростям и параметрам, имеют различные координаты вектора состояния и критерии оптимальности. Поэтому при создании системы управления применен метод декомпозиции, позволяющий разложить задачу управления на несколько задач разного

уровня, каждая из которых относится к определенному фрагменту, является независимой и имеет свои алгоритмы управления.

Создана система управления режимом разряда в газовой среде реакционного объема, которая синтезирована по минимаксному критерию оптимальности. Система управления режимом разряда позволяет поддерживать величину тока в диапазоне продуктивного режима и обеспечивать получение достаточного количества плазмы для образования углеродных наноструктурных материалов, а также электродинамические и термодинамические характеристики неравновесной плазмы, которые необходимы для создания углеродных нанопокровтий с onion-like структурой и малым статистическим разбросом их размеров. Необходимая толщина нанопокровтий обеспечивается путем контроля продолжительности обработки.

Разработана система управления движением образца поверхности относительно электрода, обеспечивающая равномерность покрытия металлической поверхности слоем нанокarbonного материала в процессе электроразрядного синтеза нанокarbonа из углеродосодержащего газа, за счет предотвращения случайных уплотнений покрытия из-за стохастичности формирования канала разряда.

ЛИТЕРАТУРА

- Новиков Л., Воронина Е. *Перспективы применения наноматериалов в космической технике*. Учебное пособие. М.: Университетская книга, 2008. 188 с.

2. Гульбин В., Колпаков Н., Поливкин В. *Известия Волгоградского ГТУ*. 2014, (23), 43–51.
3. Кочанов Д. *Ритм*. 2010, (8) (56), 16–21.
4. Ешманова Г.Б., Шамельханова Н.А., Ускенбаева А.М. *Материалы международной научно-практической конференции «Нанотехнологии в материаловедении – новый вектор индустриализации Казахстана», посвященной 85-летию академика Омарова А.К.* 26–27 сентября 2014 г. Алматы, Казахстан. 137–143.
5. Панин В., Сергеев В., Панин А. *Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий*. Учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. 154 с.
6. Ткачев А., Золотухин И. *Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур*. М.: Машиностроение-1, 2007. 316 с.
7. Sabioc'h T., Jaouen M., Thune E., Guérin Pet al. *Surf Coat Technol.* 2000, **128–129**, 43–50.
8. Богуславський Л.З., Вінниченко Д.В., Назарова Н.С. Патент 95543 Україна МПК С01В 31/02 (2006.01), Н05Н 1/24 (2006.01), Н05Н 1/32 (2006.01). *Спосіб одержання вуглецевих наноматеріалів (варіанти)*. Оубл. 10.08.2011 р., Бюл. № 15. 9 с.
9. Богуславский Л., Винниченко Д., Назарова Н., Овчинникова Л. *Вестник НТУ ХПИ. Серия: Техника и электрофизика высоких напряжений*. 2012, (52), 25–31.
10. Kozuyev S., Ovchinnikova L. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(4), 332–338.
11. Назарова Н., Вінниченко Д., Козирев С., Овчинникова Л., и др. *Вісник НТУ ХПІ. Серія: Техніка і електрофізика високих напруг*. 2016, (36), 66–69.
12. Щерба А.А., Вінниченко Д.В. *Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Техніка і електрофізика високих напруг*. 2014, (21), 141–151.
13. Вінниченко Д.В. *Технічна електродинаміка*. 2014, (4), 129–131.
14. *Основы автоматического управления*. Под ред. В.С. Пугачева. М.: Наука, 1974. 720 с.
15. Понтрягин Л.С., Болтянский В.Г., Гамкрелидзе Р.В., Мищенко Е.Ф. *Математическая теория оптимальных процессов*. М.: Наука, 1976. 576 с.
16. Богуславський Л.З., Вінниченко Д.В., Назарова Н.С. Пат. 113323 Україна, МПК (2016.01) В82В 3/00, С01В 31/00, В82В 3/00 (2006.01), Н05Н 1/38 (2006.01). *Установка для одержання вуглецевих наноматеріалів*. Оубл. 10.01.17, Бюл. № 1. 6 с.

Поступила 31.01.18

После доработки 12.02.18

Summary

A system for controlling the process of high-voltage high-frequency electric-discharge synthesis of nanocarbon on metallic surfaces in a carbon-containing gas environment has been developed. The criteria that determine the productive mode of the synthesis of nanocarbon are defined. The control is carried out by the minimax optimality criterion, which allows maintaining the current value in the range of the productive mode of the synthesis of carbon nanomaterials with an onion-like structure. The control of the movement of a sample of the structural surface relative to the electrode during the synthesis ensures the uniformity of the coating of the structural surface with a layer of a synthesized nanocarbon material.

Keywords: electric-discharge synthesis of nanocarbon, gaseous hydrocarbons, high-voltage high-frequency discharge, control system, criterion of optimality.