

УДК 533.95

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИНАМИКИ ДВИЖЕНИЯ
ИОНОВ ПРИ ЭЛЕКТРОДУГОВОМ СИНТЕЗЕ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

Г.В. Попов, С.В. Ершов

*Кафедра «Управление качеством и машиностроительные технологии»,
ГОУ ВПО «Воронежская государственная технологическая академия»;
yershovletters@mail.ru*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: математическое моделирование; углеродные нанотрубки; электродуговой синтез.

Аннотация: Работа направлена на выявление возможностей более эффективного управления синтезом углеродных нанотрубок. Рассмотрен электродуговой метод синтеза, и представлены экспериментальные данные.

Постановка задачи

Известные математические модели синтеза углеродных нанотрубок используют стационарный подход.

Существуют различные способы получения углеродных нанотрубок. Электродуговой способ [1] наиболее прост при применении в промышленных условиях и наиболее скоротечен. Здесь, при получении углеродных нанотрубок к электродам из углерода диаметром 5...20 мм, разнесенным на расстояние около 1 мм, в потоке гелия при давлении 500 Торр прикладывается напряжение 20...25 В. Высвобождающиеся в результате разогрева анода ионы углерода, увлекаемые электрическим полем, движутся к катоду, на котором осаждается углеродный материал. Наряду с нанотрубками, в темной центральной области катодного осадка (рис. 1) наблюдаются нанокластеры, имеющие форму многогранников и других сложных фигур, а на периферийной светлой области – частицы углерода, заключенные в графитовую оболочку (рис. 2).



Рис. 1. Внешний вид катодного осадка

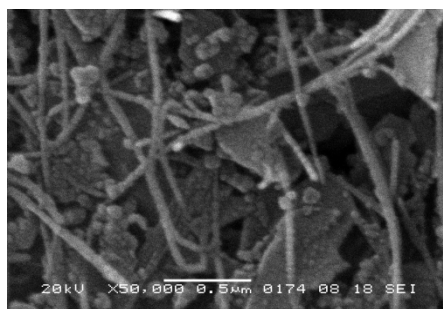


Рис. 2. Изображение катодного осадка, полученное сканирующим туннельным микроскопом

Анализ цикла электродугового синтеза показывает, что этот процесс связан с перемещением и выгоранием электродов, то есть нестационарен. Исходя из этого можно утверждать, что существующие математические модели, описывающие траектории движения ионов или ионного газа, недостаточно точно описывают процесс формирования углеродных нанотрубок.

Концентрация нанотрубок по глубине осадка (рис. 3), а также вид эрозии графитового анода (рис. 4) показывают, что условия электродугового синтеза нанотрубок изменяются во времени. Возникает задача стабилизации условий синтеза нанотрубок, то есть создание системы управления, учитывающей процессы, происходящие в плазме.

Экспериментальное обоснование предпосылок к моделированию

Процессы, происходящие в плазме, быстротечны (скорость движения ионов порядка 100...300 м/с) [2], а температура высока (порядка 6000 К) [3], ее экспериментальное исследование представляется затруднительным. Поэтому для ее исследования целесообразно применение математического моделирования движения заряженных частиц.

В связи с тем, что углеродная плазма при электродуговом синтезе углеродных нанотрубок носит характер «холодной» плазмы, то есть температура не превышает 10000 К, и в ней присутствуют разнородные частицы (ионы углерода, нейтральные атомы и электроны), перспективно применение магнитогидродинамического описания процесса.

Анализ работ других авторов [4, 5] и собственных экспериментальных данных, приведенных на рис. 5, указывает на то, что степень ионизации плазмы не зависит от времени проведения эксперимента и приблизительно равна 70 %. Максимальное содержание углеродных нанотрубок в депозите составляет 60 % [5]. Это позволяет предположить ионную модель образования углеродных нанотрубок, в которой должны учитываться зарядность ионов углерода и ионизация буферного газа.

Исследования авторов [3] указывают на отсутствие в плазме ионных спектральных линий инертного газа (гелия). Поскольку потенциал второй ионизации углерода немногим больше потенциала ионизации гелия, то можно сделать вывод, что при электродуговом синтезе углеродных нанотрубок в плазме присутствуют только однозарядные ионы углерода.

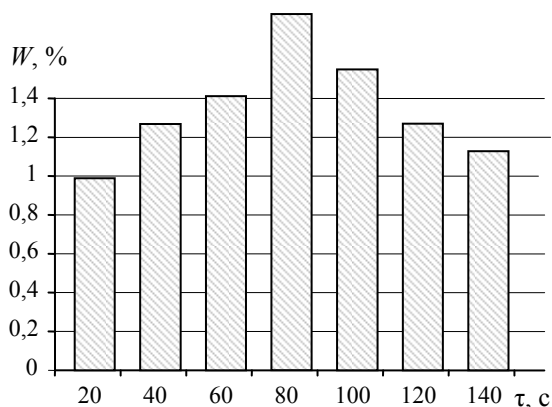


Рис. 3. Анализ концентрации углеродных нанотрубок W по времени синтеза τ



Рис. 4. Внешний вид эрозии графитового анода

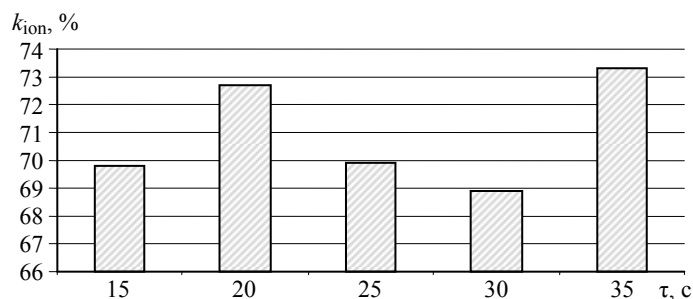


Рис. 5. Оценка степени ионизации углеродной плазмы k_{ion} по времени проведения синтеза τ

Неоднородность распределения выгорания графитового анода (см. рис. 4) связана с неравномерным распределением температуры по радиусу. Поэтому ионы, находящиеся на разном расстоянии от центра электрода, имеют различную скорость, то есть они будут нести разную энергию. Разница в этой энергии определяет возможность для объединения ионов в упорядоченные структуры. Поэтому задачей моделирования будет являться создание математической модели движения однозарядных ионов углерода в межэлектродном пространстве.

Метод математического моделирования

Создание магнитогидродинамической модели движения однозарядных ионов углерода основывается на уравнениях Навье–Стокса, Максвелла, уравнениях неразрывности, состояния идеального газа, зависимостях, связывающих плотность тока и скорость движения ионов, которые представлены системой (1). Расчетная схема процесса представлена на рис. 6.

Здесь изображен элементарный объем плазмы, имеющий в данной точке (z, r) определенную ионную плотность ρ . На элементарный объем плазмы действуют силы электрического и магнитного полей, вязкостная сила и радиальный градиент

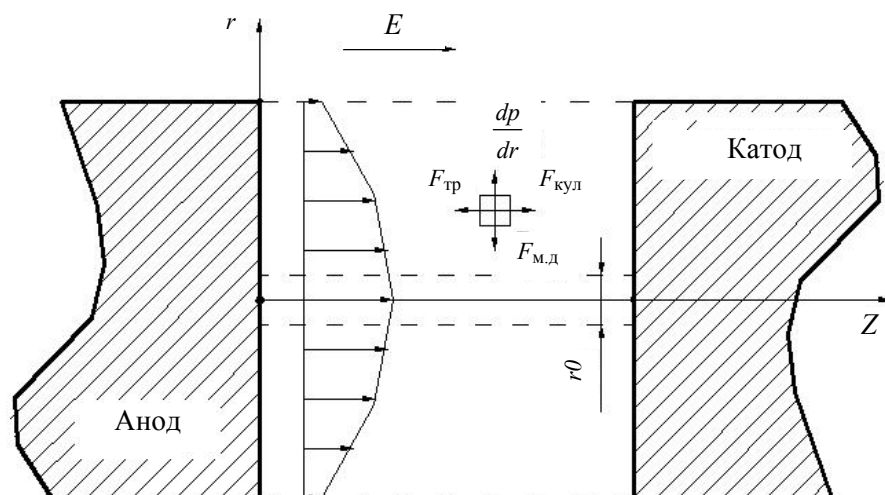


Рис.6. Расчетная схема процесса электродугового синтеза углеродных нанотрубок

давления. Расстояние между электродами на порядок меньше их диаметра, поэтому можно вместо характерной дуговой формы разряда принять цилиндрическую. Итоговый профиль аксиальной плотности тока представлен на расчетной схеме. В центре потока введем в рассмотрение ядро радиусом r_0 , в котором полагаем, что температура и давление постоянны.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \bar{V}) = 0; \\ \rho \frac{d\bar{V}}{dt} = \rho E \frac{q_e}{m_C} + [jH_M] + \rho g - \nabla p + \mu \nabla^2 \bar{V}; \\ j = \rho \bar{V} \frac{q_e}{m_C}; \\ \operatorname{rot} B = \frac{4\pi}{c} j; \\ p = \frac{\rho TR}{Mk_{\text{ion}}}, \end{array} \right. \quad (1)$$

где ρ – плотность ионов в данном элементарном объеме; \bar{V} – усредненный вектор скорости ионов в данном элементарном объеме; E – напряженность электрического поля; H , B – напряженность и индукция магнитного поля соответственно; T – усредненная температура в данном элементарном объеме; j – плотность тока; p – давление в плазме; M – молекулярная масса вещества; R – универсальная газовая постоянная; t – время; c – скорость света; m_C – масса атома углерода; q_e – заряд электрона; g – ускорение свободного падения; μ – коэффициент динамической вязкости.

Наличие динамических составляющих и нелинейных членов в системе уравнений существенно усложняют поиск решения системы уравнений (1), поэтому требуется особая методика решения, предусматривающая ряд допущений.

Для синтеза углеродных нанотрубок используются электроды круглой формы, поэтому уравнения следует рассматривать в цилиндрических координатах, и движение ионов можно считать осесимметричным, то есть допущения для составляющих вектора скорости \mathfrak{V} и магнитной индукции B будут выглядеть следующим образом:

$$\mathfrak{V}_\varphi = 0; \quad \frac{\partial \mathfrak{V}_r}{\partial \varphi} = 0; \quad \frac{\partial \mathfrak{V}_z}{\partial \varphi} = 0; \quad \frac{\partial B}{\partial \varphi} = 0; \quad B_\varphi(\varphi) = \operatorname{const} = B. \quad (2)$$

Процесс электродугового синтеза связан с перемещением электродов. Будем полагать, что вектор напряженности электрического поля нестационарный, ортогональный поверхности электродов, постоянный в каждой точке и, следовательно,

$$E_r = 0, \quad E_\varphi = 0, \quad E_z = E(t). \quad (3)$$

Расчеты показывают, что вязкостные силы на два порядка ниже силы действия электрического поля и их можно не учитывать. Диаметр межэлектродного зазора намного больше его толщины. Будем полагать, что

$$\frac{\partial p}{\partial z} = 0. \quad (4)$$

Суммируя приведенные допущения, на основе (1) можно получить систему уравнений:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \left(\frac{\partial \vartheta_r}{\partial r} + \frac{\partial \vartheta_z}{\partial z} + \frac{\vartheta_r}{r} \right) + \vartheta_r \frac{\partial \rho}{\partial r} + \vartheta_z \frac{\partial \rho}{\partial z} = 0; \end{aligned} \right. \quad (5a)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \rho \frac{\partial \vartheta_z}{\partial t} + \rho \vartheta_r \frac{\partial \vartheta_z}{\partial r} + \rho \vartheta_z \frac{\partial \vartheta_z}{\partial z} = E \rho k_c; \end{aligned} \right. \quad (5б)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \rho \frac{\partial \vartheta_r}{\partial t} + \rho \vartheta_r \frac{\partial \vartheta_r}{\partial r} + \rho \vartheta_z \frac{\partial \vartheta_r}{\partial z} = -j_z B - \frac{\partial p}{\partial r}; \end{aligned} \right. \quad (5в)$$

$$\left\{ \begin{aligned} j_z = \frac{1}{\mu_0 r} \left(\frac{\partial B}{\partial r} r + B \right); \end{aligned} \right. \quad (5г)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \vartheta_r = \frac{j_z}{\rho}; \end{aligned} \right. \quad (5д)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \vartheta_z = \frac{j_z}{\rho}; \end{aligned} \right. \quad (5е)$$

$$\left\{ \begin{aligned} p = \frac{\rho TR}{M k_{\text{ion}}}. \end{aligned} \right. \quad (5ж)$$

Здесь $k_C = \frac{q_e}{m_C}$ – удельный заряд, отнесенный к массе атома углерода;

ϑ_z, ϑ_r – аксиальная и радиальная составляющие скорости ионов в данном элементарном объеме соответственно; j_z, j_r – аксиальная и радиальная составляющие плотности тока соответственно.

Условия для системы (5) в ядре плазмы при $0 \leq r \leq r_0$ будем считать такими:

$$\vartheta_r = 0; \quad j_r = 0; \quad B = 0, \quad \vartheta_z = f(z). \quad (6)$$

Граничные условия для системы (5) при $z = 0$ вытекают из условия прилипания:

$$\vartheta_r = 0; \quad j_r = 0. \quad (7)$$

Скорость на границе $z = 0$ зададим как

$$\vartheta_0(r) = V = \text{const}. \quad (8)$$

Приближенное решение системы (5) для функций $\vartheta_z, \vartheta_r, \rho$ будем искать в виде рядов:

$$\left\{ \begin{aligned} \vartheta_z(z, t, r) &= \sum_{n=0}^{n_1} z^n \sum_{k=0}^{k_1} r^k \vartheta_{z,n,k}(t); \\ \vartheta_r(z, t, r) &= \sum_{n=0}^{n_1} z^n \sum_{k=0}^{k_2} r^k \vartheta_{r,n,k}(t); \\ \rho(z, t, r) &= \sum_{n=0}^{n_1} z^n \sum_{k=0}^{k_3} r^k \rho_{n,k}(t). \end{aligned} \right. \quad (9)$$

Решению системы (5) удовлетворяют ряды с такими значениями: $k_1 = 2, k_2 = 1, k_3 = 2, n_1 = 2, n_2 = 2$ и $n_3 = 2$. Подстановка (9) в систему (5) позволяет получить систему (10)

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \vartheta_{z,2,2}(t) = f\left(\vartheta_{z,2,2}(t), \vartheta_{z,2,0}(t), \vartheta_{z,0,1}(t), \rho_{1,0}(t)\right); \\ \frac{d}{dt} \vartheta_{z,2,0}(t) = f\left(\vartheta_{z,2,2}(t), \vartheta_{z,2,0}(t), \vartheta_{z,0,1}(t), \rho_{1,0}(t)\right); \\ \frac{d}{dt} \vartheta_{z,0,1}(t) = f\left(\vartheta_{z,2,2}(t), \vartheta_{z,2,0}(t), \vartheta_{z,0,1}(t), \rho_{1,0}(t), \frac{d}{dt} \vartheta_{z,2,2}(t)\right); \\ \frac{d}{dt} \rho_{1,0}(t) = f\left(\vartheta_{z,2,2}(t), \vartheta_{z,2,0}(t), \vartheta_{z,0,1}(t), \rho_{1,0}(t), \frac{d}{dt} \vartheta_{z,2,2}(t), \frac{d}{dt} \vartheta_{z,2,0}(t)\right). \end{cases} \quad (10)$$

которая в совокупности с уравнениями (5в) – (5ж) позволяет оценить параметры движения ионов, влияющие на получение углеродных нанотрубок электродуговым способом.

Значения начальных условий запишем как:

$$\vartheta_{z,2,2}(0) = a1, \quad \vartheta_{z,2,0}(0) = a2, \quad \vartheta_{z,0,1}(0) = a3, \quad \rho_{1,0}(0) = a4, \quad (11)$$

которые экспериментально определить затруднительно, однако они находятся градиентным методом покоординатного спуска, минимизацией «функции желательности» (12), представляющей собой квадрат разности экспериментального и расчетного тока

$$S = \sum_{t=0}^{t_0} \sum_{z=1}^N \frac{\left(I_{z,t}^{\text{расч}} - I_t^{\text{экс}}\right)^2}{I_t^{\text{экс}^2}} \rightarrow 0. \quad (12)$$

Адекватность модели проверена сравнением распределения и скорости по модели с результатами других авторов [4]. Результаты расчета представлены на рис. 7 и показывают достаточную близость рассчитанных и экспериментальных значений.

Выводы

1. Применение магнитогидродинамического описания для динамики движения ионов при электродуговом синтезе позволяет получить математическую модель, адекватную экспериментальным данным.

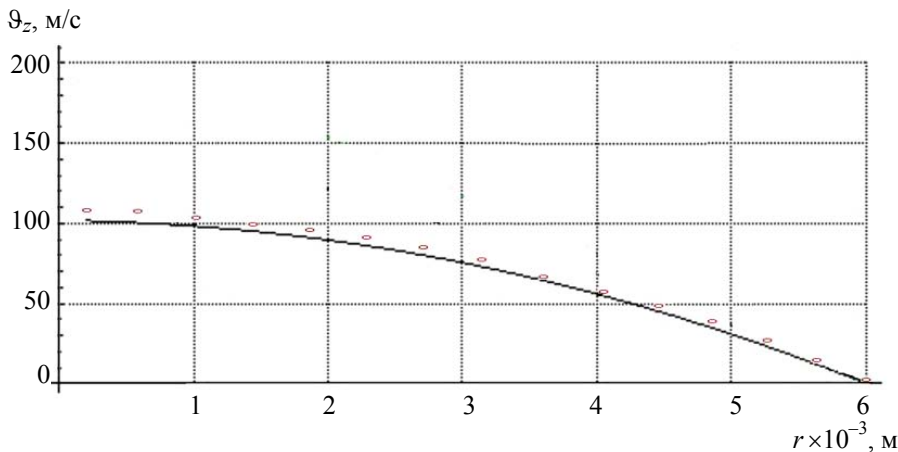


Рис. 7. Сравнение результатов расчета аксиальной скорости ϑ_z по модели авторов (точечное изображение) с результатами, представленными в работе [4] (изображение сплошной линией)

2. Представление составляющих скоростей и ионной плотности в виде степенных рядов позволяет получить решение математической модели.

3. Полученное решение математической модели может быть положено в основу создания программных комплексов, рассчитывающих параметры движения ионов углерода, влияющих на содержание углеродных нанотрубок в катодном депозите.

Список литературы

1. Золотухин, И.В. Новые направления физического материаловедения: учеб. пособие / И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней. – Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2000. – 360 с.

2. Волченко, В.Н. Теория сварочных процессов / В.Н. Волченко, В.М. Ямпольский, В.В. Фролова. – М. : Высшая школа, 1988. – 417 с.

3. Алексеев, Н.И. Дуговой разряд с испаряющимся анодом / Н.И. Алексеев, Г.А. Дюжев // Журн. техн. физики. – 2001. – Т. 71, вып. 10. – С. 41–49.

4. Иванов, А.И. Магнитная гидродинамика как инструмент описания механизма образования углеродных нанотрубок / А.И. Иванов, Г.В. Попов // Вопр. соврем. науки и практики. Ун-т им. В.И. Вернадского. – 2006. – № 4(6). – С. 84–91.

5. Дьячков, П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П.Н. Дьячков. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 293 с.

Mathematical Model of Ion Motion Dynamics in Arc-Jet Synthesis of Carbon Nanotubes

G.V. Popov, S.V. Ershov

*Department “Quality Management and Engineering Technologies”,
Voronezh State Technological Academy; yershovletters@mail.ru*

Key words and phrases: arc-jet synthesis; carbon nanotubes; mathematical modeling.

Abstract: The paper presents the study aimed at revealing the possibilities of more effective management of carbon nanotubes synthesis. The arc-jet method of synthesis is studied and experimental data are presented.

References

1. Zolotuhin, I.V. New directions of physical materials technology : ucheb. posobie / I.V. Zolotuhin, U.E. Kalinin, O.V. Stogney. – Voronezh : Izd-vo Voronezh. gos. un-ta, 2000. – 360 s.

2. Volchenko, V.N. Welding processes theory / V.N. Volchenko, V.M. Yampolsky, V.V. Frolova. – M. : Visshaya shkola, 1988. – 417 s.

3. Alekseev, N.I. Arc discharge with evaporating anode / N.I. Alekseev, G.A. Dyuzhev // Zhurn. techn. fiziki. – 2001. – Т. 71, № 10. – С. 41–49.

4. Ivanov, A.I. Magnetic hydrodynamics as description tool of carbon nanotubes formation mechanism / A.I. Ivanov, G.V. Popov // Voprosy sovremennoy nauki i praktiki. Universitet im. V.I. Vernadskogo. – 2006. – № 4(6). – С. 84–91.

5. Dyachkov, P.N. Carbon nanotubes: structure, properties, applications / P.N. Dyachkov. – M. : BINOM. Laboratoriya znaniy, 2006. – 293 s.

Matematisches Modell der Bewegungsdynamik von Ionen bei der Lichtbogensynthese der Kohlenstoffnanoröhren

Zusammenfassung: Es ist die auf die Feststellung der Möglichkeiten der effektiveren Steuerung von der Synthese der Kohlenstoffnanoröhren gerichtete Arbeit dargestellt. Es sind die Lichtbogenmethode der Synthese betrachtet und die experimentalen Angaben angeführt.

Modèle mathématique de la dynamique du mouvement des ions lors de la synthèse par arc électrique des nanotubes carboniques

Résumé: Est présenté l'oeuvre orienté sur la déduction des possibilités de la gestion plus efficace de la synthèse par arc électrique des nanotubes carboniques. Est étudiée la méthode de la synthèse par arc électrique et sont présentées les données expérimentales.

Авторы: *Попов Геннадий Васильевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Управление качеством и машиностроительные технологии»; *Ершов Сергей Владимирович* – аспирант кафедры «Управление качеством и машиностроительные технологии», ГОУ ВПО «ВГТА».

Рецензент *Ткачев Алексей Григорьевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Техника и технологии машиностроительных производств» ГОУ ВПО «ТГТУ», генеральный директор ИТЦ машиностроения.
