

Профессор Г.В. Абрамов, ассистент Е.А. Миронченко,
аспирант И.С. Толстова

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра информационных технологий моделирования и управления, тел. (473) 255-25-50

Математическое моделирование процессов при электродуговом синтезе углеродных нанотрубок

В данной работе синтезирована математическая модель теплообмена при синтезе УНТ, учитывающая отвод тепла из зоны испарения анода. Исследовано влияние параметров теплоотводящего элемента (ТЭ) на ширину зоны формирования УНТ.

In this work the mathematical model of heat transfer at synthesis of CNTs considering heat removal from a zone evaporation of the anode are synthesized. Influence of parameters of the heat-removing element on the width of a zone of formation of CNTs is researched.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, синтез, математическая модель, теплоперенос.

Ряд особенностей электродугового синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) (наноразмеры получаемого продукта, быстротечность, малые размеры области реакции) усложняют эмпирические исследования и повышают актуальность применения средств математического моделирования.

Во многом определяющим результат данного технологического процесса является действие температуры. Данный факт повышает актуальность математического моделирования температурного поля в установке синтеза УНТ.

Моделирование теплопереноса при электродуговом синтезе УНТ позволит определить роль температурного распределения в формировании депозитных фракций на катоде, выработать рекомендации по оптимизации процесса, а также влияние конструктивных параметров охлаждающего элемента на температурное распределение.

Расчетная схема электродугового синтеза УНТ и фуллеренов может быть представлена в следующем виде (рисунок 1).

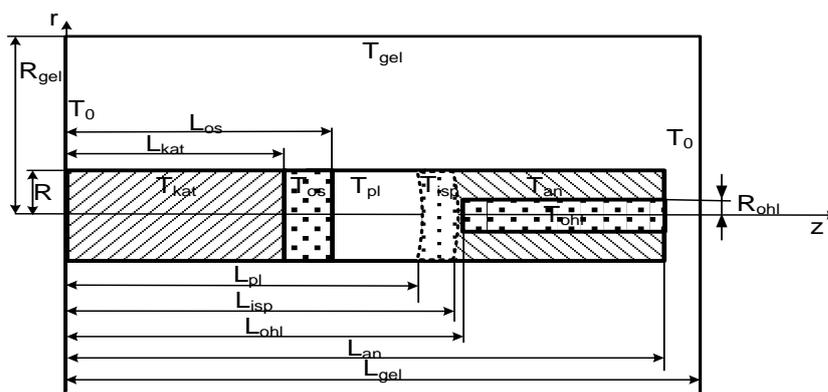


Рисунок 1 - Расчетная схема процесса теплообмена

где T_{an} , T_{kat} , T_{os} , T_{pl} , T_{isp} , T_{ohl} , T_0 – температура анода, катода, осадка, плазмы, испарения, теплоотводящего элемента, окружающей среды соответственно; L_{an} , L_{kat} , L_{os} , L_{pl} , L_{isp} , L_{ohl} – расстояние от начала координат до правой границы анода, катода, осадка, плазмы, испарения, левой и правой границы теплоотводящего элемента соответственно;

R , R_{ohl} , R_{gel} – радиус электродов, теплоотводящей компоненты и рассматриваемого объема гелия соответственно.

Проведенный анализ процесса электродугового синтеза УНТ позволил выделить основные способы передачи тепла в рассматриваемой системе. Было сделано допущение о том, что механизм передачи тепла в плазме – конвективная теплопроводность с объемным

источником тепла; в аноде, катоде, осадке, теплоотводящем элементе – теплопроводность; в буферном газе – конвективная теплопроводность [1, 2, 3]. Влияние излучения плазмы и излучения нагретых электродов не учитывалось. Плазма, осадок и рассматриваемый объем гелия имеют форму цилиндра, учитывается изменение подвижной границы формирования депозита на катоде и испарения анода во времени. Теплофизические параметры приняты постоянными.

Помимо этого полагалось, что в течение процесса графитовые электроды сохраняют постоянство плотности и однородность.

На основе принятых допущений была синтезирована математическая модель теплообмена при синтезе УНТ, учитывающую отвод тепла из зоны испарения анода. В основе модели лежат уравнения теплопроводности [4].

С учетом принятых допущений и оценок исходная система уравнений теплообмена в операторной форме примет вид:

$$\left\{ \begin{aligned} \rho_{an} \cdot C_{an} \cdot \frac{\partial T_{an}}{\partial t} &= k_{an} \cdot \left(\frac{\partial^2 T_{an}}{\partial r^2} + (1/r) \cdot \frac{\partial T_{an}}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_{an}}{\partial z^2} \right) \\ \rho_{kat} \cdot C_{kat} \cdot \frac{\partial T_{kat}}{\partial t} &= k_{kat} \cdot \left(\frac{\partial^2 T_{kat}}{\partial r^2} + (1/r) \cdot \frac{\partial T_{kat}}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_{kat}}{\partial z^2} \right) \\ \rho_{ohl} \cdot C_{ohl} \cdot \frac{\partial T_{ohl}}{\partial t} &= k_{ohl} \cdot \left(\frac{\partial^2 T_{ohl}}{\partial r^2} + (1/r) \cdot \frac{\partial T_{ohl}}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_{ohl}}{\partial z^2} \right) \\ \rho_{os} \cdot C_{os} \cdot \frac{\partial T_{os}}{\partial t} &= k_{os} \cdot \left(\frac{\partial^2 T_{os}}{\partial r^2} + (1/r) \cdot \frac{\partial T_{os}}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_{os}}{\partial z^2} \right) \\ \rho_{gel} \cdot C_{gel} \cdot \left(\frac{\partial T_{gel}}{\partial t} + u_{gel,r} \frac{\partial T_{gel}}{\partial r} + u_{gel,z} \frac{\partial T_{gel}}{\partial z} \right) &= \\ &= k_{gel} \cdot \left(\frac{\partial^2 T_{gel}}{\partial r^2} + (1/r) \cdot \frac{\partial T_{gel}}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_{gel}}{\partial z^2} \right) \\ \rho_{pl} \cdot C_{pl} \cdot \left(\frac{\partial T_{pl}}{\partial t} + u_{pl,r} \frac{\partial T_{pl}}{\partial r} + u_{pl,z} \frac{\partial T_{pl}}{\partial z} \right) &= \\ &= k_{pl} \cdot \left(\frac{\partial^2 T_{pl}}{\partial r^2} + (1/r) \cdot \frac{\partial T_{pl}}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_{pl}}{\partial z^2} \right) + Q \end{aligned} \right. \quad (1)$$

где k_{an} , k_{kat} , k_{os} , k_{pl} , k_{gel} , k_{ohl} – теплопроводность анода, катода, осадка, плазмы, ТЭ соответственно; ρ_{an} , ρ_{kat} , ρ_{os} , ρ_{pl} , ρ_{ohl} – плотность анода, катода, осадка, плазмы, ТЭ соответственно; C_{an} , C_{kat} , C_{os} , C_{pl} , C_{ohl} – удельная теплоемкость анода, катода, осадка, плазмы, ТЭ соответ-

ственно; u_r , u_z – составляющие вектора скорости вдоль осей координат; Q – объемное тепловыделение; T_{an} , T_{kat} , T_{os} , T_{pl} , T_{ohl} – температура анода, катода, осадка, плазмы, ТЭ соответственно; η – динамическая вязкость гелия.

В начальный момент времени температура всех компонент рассматриваемой системы принимается равной температуре окружающей среды: $T_{0\,gel} = T_{0\,an} = T_{0\,kat} = T_{0\,os} = T_{0\,pl} = T_0$.

Граничные условия в рассматриваемой системе координат имеют следующий вид [5,6].

Для катода:

$$\left\{ \begin{aligned} T_{kat} \Big|_{z=0} &= T_0 \\ k_{kat} \frac{\partial T_{kat}}{\partial z} \Big|_{z=l_{kat}} &= k_{os} \frac{\partial T_{os}}{\partial z} \Big|_{z=l_{kat}} \\ k_{kat} \frac{\partial T_{kat}}{\partial r} \Big|_{r=R} &= \alpha_{gel} (T_{kat} - T_0) \Big|_{r=R} \\ \frac{\partial T_{kat}}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0 \end{aligned} \right. \quad (2)$$

Для осадка:

$$\left\{ \begin{aligned} k_{kat} \frac{\partial T_{kat}}{\partial z} \Big|_{z=l_{kat}} &= k_{os} \frac{\partial T_{os}}{\partial z} \Big|_{z=l_{kat}} \\ T_{os} \Big|_{z=l_{os}(t)} &= T_{pl} \Big|_{z=l_{os}(t)} \\ k_{os} \frac{\partial T_{os}}{\partial r} \Big|_{r=R} &= \alpha_{gel} (T_{os} - T_0) \Big|_{r=R} \\ \frac{\partial T_{os}}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0 \end{aligned} \right. \quad (3)$$

Для анода:

$$\left\{ \begin{aligned} T_{an} \Big|_{z=l_{isp}(t)} &= T_{isp} \Big|_{z=l_{isp}(t)} \\ T_{an} \Big|_{z=l_{an}} &= T_0 \\ k_{an} \frac{\partial T_{an}}{\partial r} \Big|_{r=R} &= \alpha_{gel} (T_{an} - T_0) \Big|_{r=R} \\ \frac{\partial T_{an}}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0 \end{aligned} \right. \quad (4)$$

Для плазмы:

$$\left\{ \begin{aligned} T_{pl} \Big|_{z=l_{os}(t)} &= T_{os} \Big|_{z=l_{os}(t)} \\ T_{pl} \Big|_{z=l_{isp}(t)} &= T_{isp} \Big|_{z=l_{isp}(t)} \\ k_{pl} \frac{\partial T_{pl}}{\partial r} \Big|_{r=R} &= \alpha_{gel} (T_{pl} - T_0) \Big|_{r=R} \\ \frac{\partial T_{pl}}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0 \end{aligned} \right. \quad (5)$$

Для теплоотводящего элемента:

$$\begin{cases} k_{ohl} \frac{\partial T_{ohl}}{\partial z} \Big|_{z=L_{ohl}(t)} = k_{an} \frac{\partial T_{an}}{\partial z} \Big|_{z=L_{ohl}(t)} \\ k_{ohl} \frac{\partial T_{ohl}}{\partial z} \Big|_{z=L_{an}} = k_{gel} \frac{\partial T_{gel}}{\partial z} \Big|_{z=L_{an}} \\ \frac{\partial T_{ohl}}{\partial r} \Big|_{r=R_{ohl}} = 0 \\ \frac{\partial T_{ohl}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \end{cases} \quad (6)$$

Для буферного газа:

$$\begin{cases} T_{gel} \Big|_{z=0} = T_0 \\ T_{gel} \Big|_{z=L_{gel}} = T_0 \\ T_{gel} \Big|_{r=R_{gel}} = T_0 \\ \frac{\partial T_{gel}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \end{cases} \quad (7)$$

В качестве функций, описывающих подвижные границы, используются следующий выражения.

Для границы плазма-депозит:

$$L_{os}(t) = L_{kat} + a \cdot t, \quad (8)$$

Для границы анод-плазма:

$$L_{isp}(T(t), t) = L_{pl} + (a1 \cdot T(t)^2 + b1 \cdot T(t) + c1) \cdot t \quad (9)$$

Функции (8)-(9) получены, исходя из экспериментальных данных. Коэффициенты $a, a1, b1, c1$ определяются экспериментально.

Решение системы дифференциальных уравнений (1) с граничными условиями (2)-(7) проводилось численно с использованием метода декомпозиции области, основанном на конечно-элементной аппроксимации. Алгоритм метода представлен на рисунке 2. Для решения рассматриваемой задачи используется четырехузловой изопараметрический конечный элемент (рисунок 3).

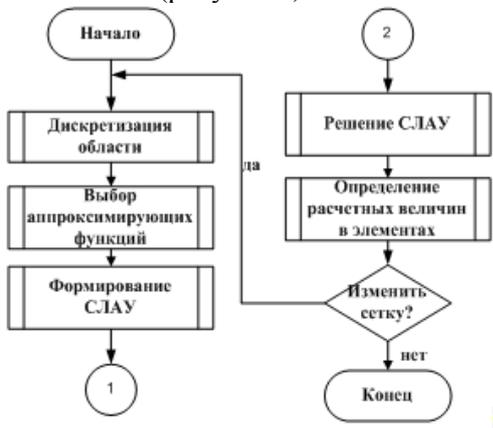


Рисунок 2 - Алгоритм метода конечных элементов

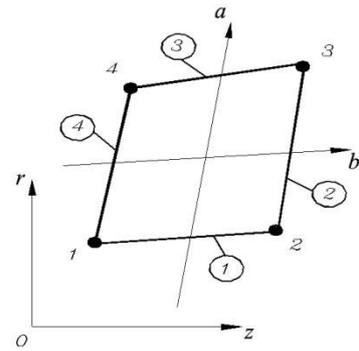


Рисунок 3 – Четырехузловой конечный элемент

Температура T аппроксимируется во всей области конечного элемента функциями форм следующего вида:

$$T(a, b) = \sum_{i=1}^4 N_i(a, b) T_i = [N(a, b)] \{T^{(e)}\} \quad (10)$$

где $N_i(a, b)$ - функции форм; $\{T^{(e)}\}$ - вектор узловых температур конечного элемента.

Решение системы нестационарных дифференциальных уравнений теплопроводности (1) с граничными условиями (2)-(7) заменим другой задачей, т.е. найдем распределение температуры $T(t, r, z)$, минимизирующее следующие функционалы:

$$\begin{aligned} J_i = & \frac{1}{2} \int_V \left(k_i \left(\frac{\partial T_i}{\partial r} \right)^2 + k_i \left(\frac{\partial T_i}{\partial z} \right)^2 - \right. \\ & \left. - 2T_i \left(Q_i - \rho_i c_i \left(\frac{\partial T_i}{\partial t} + u_{r_i} \frac{\partial T_i}{\partial r} + u_{z_i} \frac{\partial T_i}{\partial z} \right) \right) \right) r dV + \\ & + \sum_j \int_S r q_{ij} T_i dA + \sum_k \frac{1}{2} \int_S h_{ik} r (T_i - T_0)^2 dA \end{aligned} \quad (11)$$

Конечно-разностное уравнение для определения искомой температурной зависимости имеет вид:

$$\left[\frac{2}{\tau} M + K \right] \{T_{t+\tau}\} = \{P_{t+\tau}\} + \left[M \left(\frac{2}{\tau} \{T_t\} - \{\dot{T}_t\} \right) \right] \quad (12)$$

Построенная математическая модель позволяет исследовать влияние параметров теплоотводящего элемента (ТЭ) на температурное распределение.

Важным конструктивным параметром теплоотводящего элемента является его радиус. Исследование влияния радиуса теплоотводящего элемента на ширину зоны формирования УНТ показало, что для рассматриваемой системы наибольшее значение ширины зоны

формирования УНТ достигается при радиусе ТЭ $0.2 \cdot R \div 0.4 \cdot R$, где R – радиус анода.

Анализ влияния расстояния от торца анода до торца ТЭ на ширину зоны формиро-

вания УНТ показал, что для рассматриваемой системы наибольшее значение ширины зоны формирования УНТ достигается при расстоянии, равном $2 \cdot R$ (рисунки 4, 5).

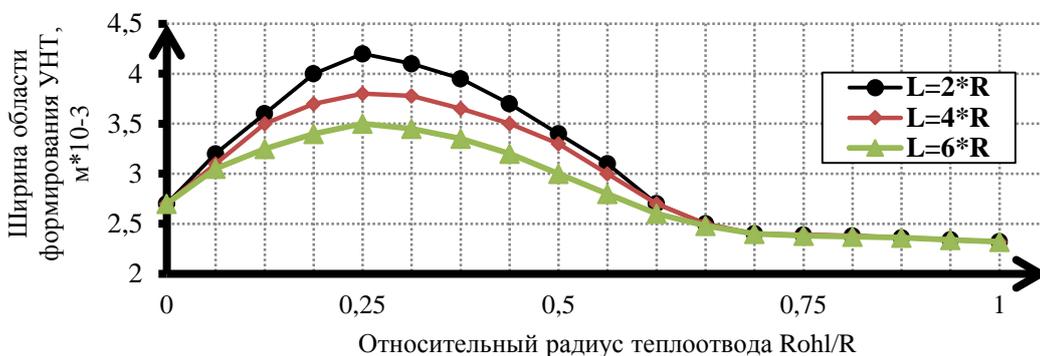


Рисунок 4 - Зависимость ширины зоны формирования УНТ от радиуса ТЭ при различных расстояниях до торца ТЭ

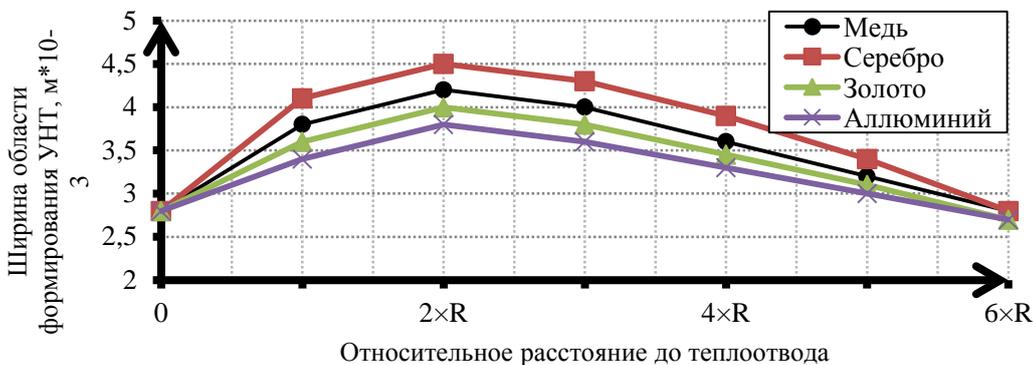


Рисунок 5 - Зависимость ширины зоны формирования УНТ от расстояния до торца ТЭ при различных материалах ТЭ

При разработке технологического оборудования для реализации синтеза УНТ электродуговым методом возможно использование теплопроводящих элементов с различной теплопроводностью. Был проведен анализ влияния материала ТЭ на ширину зоны формирования УНТ. В качестве материала ТЭ рассматривались металлы с наибольшей теплопроводностью. Для рассматриваемой системы с увеличением теплопроводности материала эффек-

тивность отвода тепла возрастает (рисунок 6). Однако при разработке технологического оборудования следует учитывать стоимость данных материалов.

Таким образом, исследование распределения параметров при электродуговом синтезе УНТ позволяет лучше понять особенности процесса и выявить условия, способствующие расширению области формирования УНТ.

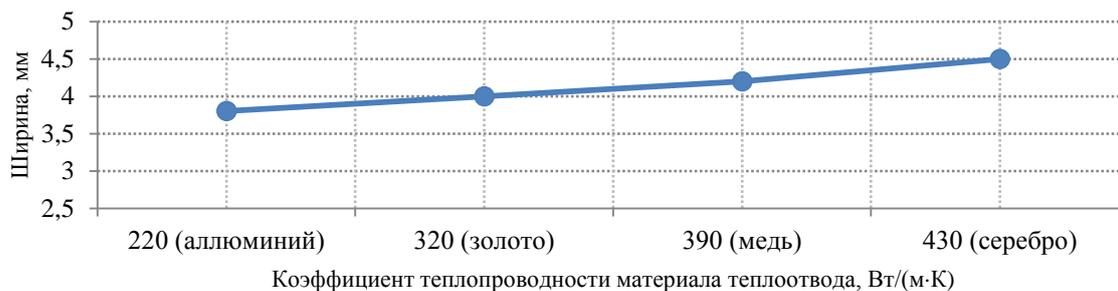


Рисунок 6 - Зависимость ширины зоны формирования УНТ от материала ТЭ

Полученные в результате исследований зависимости распределения параметров при электродуговом синтезе УНТ соответствуют общим представлениям о процессах, происходящих в электродуговом разряде. При этом значение теплового поля влияет на состав углеродного депозита, содержащего нанотрубки.

Результаты исследований создают предпосылки для создания комплекса прикладных программ для имитационного моделирования процессов при электродуговом синтезе углеродных нанотрубок.

ЛИТЕРАТУРА

1 Лыков, А.В. Теория теплопроводности [Текст] / А.В. Лыков. - М.: Высшая школа, 1967. - 600 с.

2 Абрамов, Г.В. Математическое моделирование распространения тепла в аноде при электродуговом синтезе углеродных нанотрубок [Текст] / Г.В. Абрамов, А.Н. Гаврилов, Е.А. Пологно, Е.С. Татаркин // Материалы X междунар. науч.-тех. конф. «Кибернетика и высокие технологии XXI века». - Воронеж: ВГУ, 2009. - Т.2. - С. 791-796.

3 Абрамов, Г.В. Математическое моделирование теплопереноса в электродуговом синтезе углеродных нанотрубок [Текст] / Г. В. Абрамов, А. Н. Гаврилов, Е. А. Пологно // Сборник трудов XXII Междунар. науч. конф. «Математические методы в технике и технологиях - ММТТ-22». - Псков: Издательство ПГПИ, 2009. -Т.9. - С. 220.

4 Абрамов, Г.В. Математическое моделирование выгорания анода при электродуговом синтезе углеродных нанотрубок [Текст] / Г. В. Абрамов, А. Н. Гаврилов, Е. А. Пологно // Сборник материалов всероссийской научно-технической конференции «Общество-Наука-Инновации». - Киров: Издательство «ВятГУ», 2010. - Т. 1. - С. 198 - 201.

5 Абрамов, Г. В. Исследование распределения температуры по графитовому аноду в плазме дугового разряда при получении углеродных нанотрубок [Текст] / Г.В. Абрамов,

А.Н. Гаврилов, Е.А. Пологно // Вестник ВГТА. - 2009. - №2. - С. 4 - 8.

6 Абрамов, Г. В. Численное решение задачи теплопереноса с подвижными границами при дуговом синтезе углеродных нанотрубок [Текст] / Г.В. Абрамов, А.Н. Гаврилов, Е.А. Пологно // Вестник ВГТА. - 2010. - №2. - С.9 - 14.

REFERENCES

1 Lykov, A.V. Theory of heat conduction [Text] / A.V. Lykov. - Moscow: Vyshaya shkola, 1967. - 600 p.

2 Abramov, G.V. Mathematical modeling of heat in the anode when electric arc synthesis of carbon nanotubes [Text] / G.V. Abramov, A.N. Gavrilov, E.A. Pologno, E.S. Tatarkin // Materials of the X Intern. Scientific- tech. conf. "Science and High Technology of XXI century". - Voronezh: VSU, 2009. - V. 2. - P. 791-796.

3 Abramov, G.V. Mathematical modeling of heat transfer in electric arc synthesis of carbon nanotubes [Text] / G.V. Abramov, A.N. Gavrilov, E.A. Pologno // Proceedings of the XXII Intern. scientific. conf. "Mathematical Methods in Engineering and Technology - MMTT -22". - Pskov: Publisher of PSPI, 2009. - V. 9. - P. 220.

4 Abramov, G.V. Mathematical modeling of the anode burnout in electric arc synthesis of carbon nanotubes [Text] / G.V. Abramov, A.N. Gavrilov, E.A. Pologno // Collected materials of the All-Russian Scientific Conference "Society-Science-Innovation". - Kirov: Publisher "Vyatka State University", 2010. - V. 1. - P. 198 - 201.

5 Abramov, G.V. Investigation of the distribution of temperature on the graphite anode in an arc discharge plasma in the preparation of carbon nanotubes [Text] / G.V. Abramov, A.N. Gavrilov, E.A. Pologno // Bulletin of VSTA. - 2009. - № 2. - P. 4 - 8.

6 Abramov, G.V. Numerical solution of heat transfer with moving boundaries in arc synthesis of carbon nanotubes [Text] / G.V. Abramov, A.N. Gavrilov, E.A. Pologno // Bulletin of VSTA. - 2010. - № 2. - P. 9 - 14.