

## МАГНИТНАЯ ГИДРОДИНАМИКА КАК ИНСТРУМЕНТ ОПИСАНИЯ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А.И. Иванов, Г.В. Попов

*Воронежская государственная технологическая академия*

*Рецензент К.В. Харченков по представлению В.Ф. Калинина*

**Ключевые слова и фразы:** магнитная гидродинамика; моделирование; плазма; углеродные нанотрубки; электродуговой синтез.

**Аннотация:** Проведено математическое моделирование электродугового синтеза углеродных нанотрубок, с целью отыскания траекторий движения составляющих дуговой плазмы и оценки их влияния на образование углеродных нанотрубок на катоде. Для нахождения траекторий предложено использовать магнитогидродинамическое описание движения заряженной составляющей плазмы. Найдена область реального распределения углеродных нанотрубок, проведено сопоставление с рассчитанными областями концентрации ионов углерода.

### Обозначения

$B$  – азимутальная компонента вектора индукции магнитного поля, Тл;  
 $E_z, E_r, E_\phi$  – компоненты вектора напряженности электрического поля, В/м;  
 $H$  – длина межэлектродного зазора, м;  
 $j_z, j_r$  – компоненты вектора плотности тока ионов, А/м<sup>2</sup>;  
 $k$  – коэффициент, выражающий отношение заряда частицы к ее массе, для однозарядного иона углерода  $k = 0,8 \cdot 10^7$  Кл/кг;  
 $p$  – давление, Па;

$R$  – радиус электродов, м;  
 $S = \pi \cdot r^2$  – элемент площади радиусом  $r$ , м<sup>2</sup>;  
 $v_z, v_r$  – компоненты вектора скорости направленного движения ионов углерода, м/с;  
 $v$  – скорость в центре анода, м/с;  
 $\alpha$  – степень ионизации плазмы, %;  
 $\mu$  – динамическая вязкость, Па·с;  
 $\mu'$  – магнитная проницаемость среды, Гн/м;  
 $\rho$  – плотность плазмы, кг/м<sup>3</sup>.

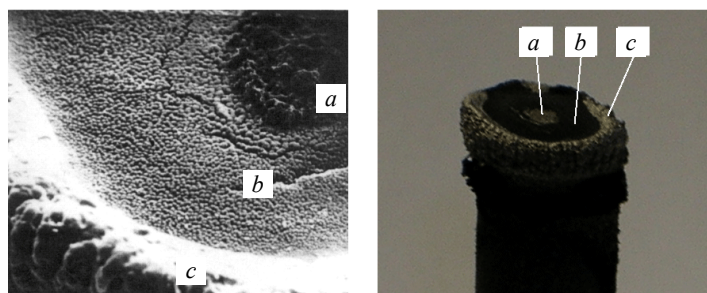
Иванов А.И. – аспирант кафедры «Управление качеством и машиностроительные технологии» Воронежской государственной технологической академии; Попов Г.В. – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Управление качеством и машиностроительные технологии» Воронежской государственной технологической академии.

Актуальность применения углеродных нанотрубок широко обсуждается в литературе в течение 15 лет. Обладая такими свойствами как полупроводимость, диаметром в десятки нанометров, большой площадью поверхности, они нашли применение в таких наукоемких областях как материаловедение, электроника, энергетика и др. [1 – 3]. Из известных методов синтеза углеродных нанотрубок наиболее производительным признается электродуговой [1, 3]. Метод заключается в создании электрического разряда в инертной атмосфере между графитовыми электродами. При этом происходит выгорание графитового анода и рост осадка (депозита) на катоде. В депозите преобладают четыре аллотропных состояния углерода – графитовые кластеры, фуллерены, нанотрубки и аморфный сажеподобный углерод. В ходе исследований [1, 2] были выявлены параметры процесса для преимущественного синтеза углеродных нанотрубок – давление гелия в камере порядка 500 Торр, расстояние между электродами 1 мм, сила тока в цепи 100 А, диаметр электродов – от 5 до 20 мм.

Следует подчеркнуть, что формирование такого разнообразия депозитных фракций происходит из углеродной плазмы, содержащей, как отмечает большинство исследователей [1 – 3], заряженную составляющую – ионы углерода и нейтральную – атомы углерода и углеродные кластеры. Анализ публикаций показывает, что механизм, приводящий к формированию углеродных нанотрубок, до сих пор не выяснен [1, 3]. Отсутствие единой точки зрения на процесс синтеза связано, в первую очередь, с проблемами экспериментального изучения этих явлений, такими как высокая температура плазмы (не менее 4000 К [1]) и быстротечность процессов в ней.

В данной работе ставится задача определения траекторий движения заряженной и незаряженной составляющих плазмы на основе математического моделирования явлений. Известные теории [1, 2] рассматривают плазму с позиций эмпирики, что приводит к ряду неточностей в определении скоростей и объяснении ряда явлений, например наличия нескольких радиальных зон депозита (рис. 1).

Был проведен анализ экспериментальных фактов формирования нанотрубок при электродуговом синтезе, с целью определения преобладающей в плазме составляющей. В ходе эксперимента измерялся ток и масса депозита при различном времени протекания синтеза. Полагалось, что ионы углерода в плазме разряда одновременно являются переносчиками заряда и массы, и сравнение массы депозита с током в ходе эксперимента



**Рис. 1 Радиальная неравномерность депозита:**

слева – изображение полученное [6]; справа – характерный вид депозита на катоде;  
*a* – центральная зона; *b* – поверхность с хаотично расположенными хлопьевидными гранулами; *c* – внешняя граница депозита в виде барьера

позволяет определить степень ионизации. С доверительной вероятностью  $P_d = 0,95$  можно утверждать, что в условиях, соответствующих условиям синтеза углеродных нанотрубок, степень ионизации составляет  $\alpha = 0,74 \pm 0,014$ .

Известны различные способы описания явлений в плазме – дрейфовая теория, магнитно-гидродинамическое (МГД) и кинетическое описание. С точки зрения авторов, наилучшим для решения данной задачи является магнитно-гидродинамический подход, так как он позволяет получить траектории движения заряженных частиц и кластеров, и на основании этого связать параметры депозита, электродов и плазмы. Магнитно-гидродинамический подход позволяет также учесть влияние на дугу собственного магнитного поля и действие кулоновских сил.

Расчетная схема в данном случае может быть представлена на рис. 2.

Особенностью процесса синтеза углеродных нанотрубок является течение плазмы в коротком промежутке между анодом и катодом – соотношение длины зазора и диаметра электрода  $H/2R \approx 1/10$ .

С учетом этого исходная система уравнений магнитной гидродинамики [4] существенно упростится за счет равномерности электрического и магнитного полей.

С целью получения приближенных решений системы магнитно-гидродинамических уравнений принят ряд допущений:

- процесс синтеза рассматривается как стационарный и осесимметричный, тогда аксиальные и временные производные будут равны нулю;

- вектор напряженности электрического поля можно считать ортогональным поверхности электродов, постоянным в каждой точке, следовательно:  $E_r = 0, E_\varphi = 0, E_z = \text{const} = E$ ;

- коэффициент динамической вязкости постоянен,  $\mu = \text{const}$ ,

- среда сжимаема, тогда плотность будет функцией координат  $\rho = \rho(z, r)$ .

В данном случае плазма является многофазной средой. Однако с учетом оценки степени ионизации можно заключить, что несущей фазой в потоке плазмы являются ионы. Следовательно, с достаточной степенью точности системой уравнений магнитной гидродинамики [4] можно описать их движение.

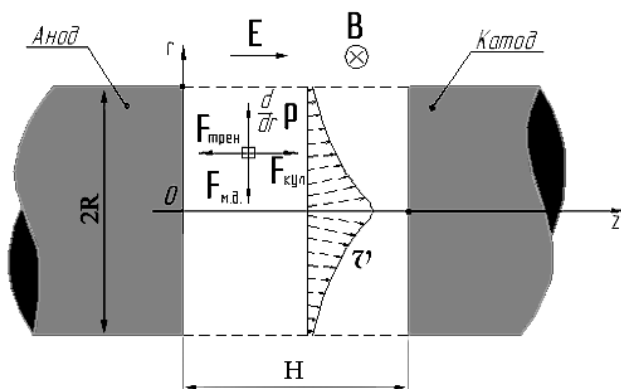


Рис. 2 Расчетная схема процесса

На основании расчетной схемы и сделанных допущений, система исходных МГД уравнений примет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial j_r}{\partial r} + \frac{\partial j_z}{\partial z} + \frac{j_r}{r} = 0; \\ \rho \cdot v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \rho \cdot v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = E \cdot \rho \cdot k - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} + \mu \frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} + \frac{\mu}{r} \frac{\partial v_z}{\partial r}; \\ \rho \cdot v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \rho \cdot v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} = j_z \cdot B - \frac{\partial p}{\partial r} + \mu \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} + \mu \frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{\mu}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} - \mu \frac{v_r}{r^2}; \\ j_z = v_z \cdot \rho \cdot k; \\ j_r = v_r \cdot \rho \cdot k; \\ j_z = \frac{1}{\mu' \cdot r} \left( \frac{\partial B}{\partial r} \cdot r + B \right); \\ j_r = -\frac{1}{\mu'} \left( \frac{\partial B}{\partial z} \right). \end{array} \right. \quad (1)$$

Вместо уравнения неразрывности для удобства решения используется уравнение сохранения заряда.

В центре потока введем в рассмотрение ядро радиусом  $r_0$ , в котором полагаем, что температура и давление постоянны. Граничные условия для системы (1) при  $r = r_0$  вытекают из условия симметрии:  $v_r = 0$ ;  $j_r = 0$ ;  $B = 0$ ,  $v_z = f(z)$ .

Для решения системы (1) введем  $i(z, r)$  – функцию тока, такую что  $j_z = \frac{\partial i}{\partial S}$ . Введение функции тока позволяет уменьшить число неизвестных в системе (1), выразив через функцию тока из первого уравнения (1) плотность тока  $j_r$ , из 6 и 7 уравнений (1) магнитную индукцию  $B$  и связать через функцию тока аксиальную и радиальную скорости по 4 и 5 уравнениям. Проведенные преобразования позволяют искать приближенное решение системы (1) для функций  $v_z$ ,  $i$ ,  $p$  в виде рядов:

$$i = \sum_{n=0}^{m_1} \xi^n \cdot i_n(r), \quad v_z = \sum_{n=0}^{m_2} \xi^n \cdot v_n(r), \quad p = \sum_{n=0}^{m_3} \xi^n \cdot p_n(r), \quad (2)$$

где  $\xi = \frac{z}{H}$ . Проверка сходимости системы (1) показала, что с достаточной степенью точности можно ограничиться значениями  $m_1 = 2$ ,  $m_2 = 2$  и  $m_3 = 1$ .

Производя подстановку функций (2) в уравнения движения системы (1), получим систему двух уравнений, в явном виде зависящих от  $z$  и включающих неизвестные функции  $v_0(r)$ ,  $v_1(r)$ ,  $v_2(r)$ ,  $i_0(r)$ ,  $i_1(r)$ ,  $i_2(r)$ ,  $p_0(r)$ ,  $p_1(r)$ .

Путем алгебраических преобразований получим из системы (1) эквивалентную систему (3):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dr} v_2(r) = p v_2(r); \\ \frac{d}{dr} v_1(r) = p v_1(r); \\ \frac{d}{dr} i_2(r) = \frac{i_2(r) p v_2(r)}{v_2(r)}; \\ \frac{d}{dr} i_1(r) = \frac{i_2(r) p v_2(r) v_1(r)}{v_2(r)^2}; \\ \frac{d}{dr} i_0(r) = -\frac{v \cdot i_2(r) p v_2(r) (-R^2 + r^2)}{v_2(r)^2 R^2}; \\ \frac{d}{dr} p v_2(r) = f_1(v_1(r), v_2(r), i_1(r), i_2(r), p v_1(r), p v_2(r)); \\ \frac{d}{dr} p_0(r) = f_3(v_1(r), v_2(r), i_0(r), i_1(r), i_2(r), p v_1(r), p v_2(r)). \end{array} \right. \quad (3)$$

Граничные условия к системе (3) могут быть сформулированы с учетом профиля выгорания анода (рис. 3). Это позволяет задать скорость на границе  $z=0$  как  $v_0(r) = v \cdot (1 - (r/R)^2)$ . Здесь  $v = v_z(0,0)$  – скорость в центре анода, м/с [4, 5]. Очевидно, что значение функции тока у анода  $i_0(R) = 50$  А;  $dv_1/dr|_{r=R} = -10^7$  1/с [5];  $p_0(R) = 6,5 \cdot 10^4$  Па – давление гелия в камере. Значения констант:  $v = 100$  м/с [4];  $\mu' = 1,3 \cdot 10^{-6}$  Гн/м;  $E = 2 \cdot 10^4$  В/м;  $k = 0,8 \cdot 10^7$  Кл/кг.

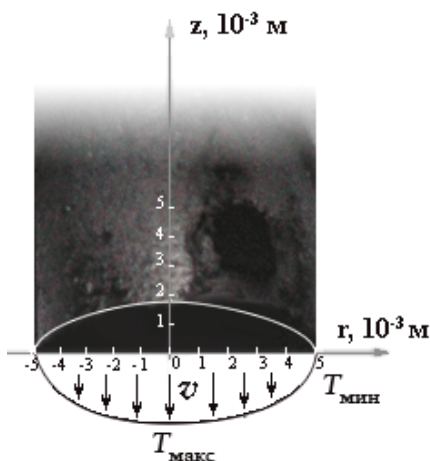
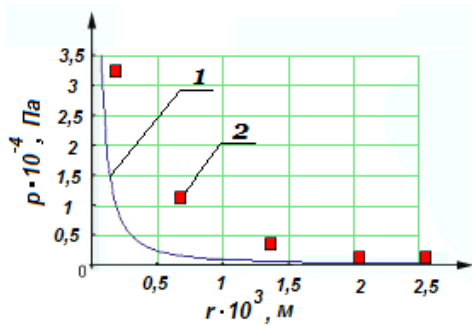


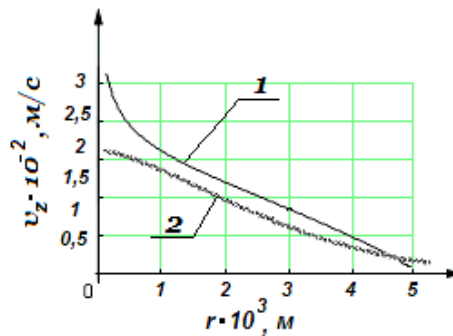
Рис. 3 Профиль выгорания анода на 60 секунде эксперимента

Недостающие константы находятся симплекс методом, минимизацией «функции желательности», представляющей собой квадрат разности экспериментального и расчетного тока.

Адекватность модели проверена сравнением распределения давления и скорости по модели с результатами других авторов. Для сравнения с результатами [7], модель была просчитана для дуги в вакууме с током 100 А и межэлектродного расстояния  $H = 3$  мм. Результаты расчета представлены на рис. 4 и показывают достаточную близость рассчитанных и экспериментальных значений. На рис. 5



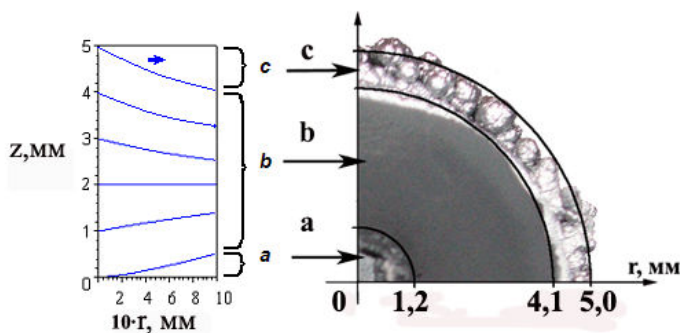
**Рис. 4** Зависимость давления от радиуса электрода при токе 100 А: сравнение расчетных данных 1 и экспериментальных значений 2, полученных [7]



**Рис. 5** Радиальное распределение аксиальной скорости (м/с): 1 – рассчитанное нами; 2 – полученное авторами [8]

приведено сравнение распределения скоростей с результатами [8], ток  $I = 300$  А,  $H = 1$  мм, для аргоновой дуги.

По найденным проекциям скорости для установившегося течения построены траектории движения заряженных частиц плазмы из разных точек анода (рис. 6). Наличие в зоне (b) нанотрубок подтверждено проведенными нами рентгеноструктурными и ТЭМ исследованиями. Для изучения радиального распределения нанотрубок брались пробы одинаковой массы в трех зонах депозита. Результаты анализа показали, что относительное число нанотрубок с межслоевым расстоянием  $d_{002} = 0,343$  нм в зоне «b» выше, чем в зоне «a» (анализ рентгенограмм нанотрубок [9, 10]). В зоне «с» обнаружен только графит  $d_{002} = 0,339$  нм. Сосредоточение углеродных нанотрубок в области преимущественной концентрации ионов позволяет сделать вывод об участии ионов в образовании нанотрубок.



**Рис. 6** Заряженные частицы концентрируются в области (b), где по данным [1, 4, 6] преимущественно формируются нанотрубки: слева показано искривление под действием электромагнитных сил траекторий частиц вылетевших с анода и преимущественное их попадание в область (b) на катоде; справа изображен вид депозита сверху, четко просматриваются три зоны

## Выводы

1 Установлено соотношение заряженной и незаряженной составляющих в углеродной плазме на основании экспериментов. В условиях, соответствующих условиям образования нанотрубок, степень ионизации составляет 73...75 %. Для математического описания течения плазмы наиболее целесообразно выбрать магнитно-гидродинамический подход.

2 Установлены траектории движения ионов углерода, и определена область наиболее вероятного их попадания, границы которой совпали с областью наибольшей концентрации углеродных нанотрубок. По полученной модели можно предсказывать размеры зоны скопления нанотрубок, задаваясь конструктивными параметрами устройств электродугового синтеза.

### Список литературы

1 Харрис, Дж. Мир наноматериалов и нанотехнологий. Углеродные нанотрубки и родственные структуры / Дж. Харрис. – М.: Техносфера, 2003.

2 Gamaly, E.G. Mechanism of carbon nanotube formation in the arc discharge / E.G. Gamaly, T.W. Ebbesen // Phys. Review B. – 1995. Vol. 52, No. 3. Pp. 2083–2089.

3 Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства. / А.В. Елецкий // УФН. 2002. Т.172, № 4. – С.401–438.

4 Иванов, А.И. Технология углеродных нанотрубок. Проблемы и пути решения / А.И. Иванов, Г.В. Попов // Вестник ВГТА, 2006. – С.45–49.

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

6 Золотухин, И.В. Структура и термо-ЭДС нанотрубного углеродного депозита, полученного в плазме электрического разряда / И.В. Золотухин и др. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 23. – С. 84–90.

7 Биржев, В.А. Анализ теплодинамической природы плазменных потоков в сварочных дугах / В.А. Биржев, А.В. Черных, Д.Е. Кучер // Сборник отчетных трудов ВГТУ. 2000. – С. 68–72.

8 Мечев, В.С. Потоки плазмы в сварочных дугах / В.С. Мечев, А.Ж. Жайнаков, М.А. Самсонов и др. // Автоматическая сварка. 1981. № 12. – С. 13–16.

9 Тарасов, Б.П. Исследование продуктов электродугового испарения металл-графитовых электродов / Б.П. Тарасов, В.Е. Мурадян, Ю.М. Шульга // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE). 2002. No. 6. – С. 4–11.

10 Шульга, Ю.М. Исследование катодных депозитов, образующихся при электродуговом распылении Zr-M-графитовых электродов / Ю.М. Шульга, Д.В. Щур, А.П. Мухачев и др. // Материалы международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных материалов» (ISHMS-2003). – С. 452–453.

## **Magnetic Hydrodynamics as a Tool of Describing the Mechanism of Carbon Nanotubes Production**

**A.I. Ivanov, G.V. Popov**

*Voronezh State Technological Academy*

**Key words and phrases:** magnetic hydrodynamics; modeling; plasma; carbon nanotubes; electric-arc synthesis.

**Abstract:** Mathematical modeling of electric-arc synthesis of carbon nanotubes aimed at determination of movement trajectories of arc plasma components and evaluation of their effect on formation of carbon nanotubes on cathode is carried out. In order to find out the trajectories it is offered to use magnetic hydrodynamic description of charged content of plasma. The area of real distribution of carbon nanotubes is found, the comparison with calculated areas of carbon ions concentration is made.

---

© А.И. Иванов, Г.В. Попов, 2006