

## К ОБОСНОВАНИЮ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В ПОТОКЕ ВЧ-ПЛАЗМОТРОНА

В.И. Власов, Г.Н. Залогин, А.Л. Кусов

ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт машиностроения», г. Королев, Моск. обл.

### Аннотация

Рассмотрен плазмохимический способ получения углеродных наноструктур, основанный на сублимации углеродного порошка в плазменном потоке, генерируемом в высокочастотном индукционном плазмотроне (ВЧ-плазмотроне). Дано описание кинетики процесса образования пара углерода в потоке плазмы инертных газов. Проведен анализ исходной системы уравнений, описывающей процесс сублимации частиц в потоке высокотемпературного газа, выявлены основные безразмерные комплексы, характеризующие поставленную задачу, и возможные диапазоны их изменения. Решение поставленной задачи проводится с использованием метода прямого статистического моделирования Монте-Карло. Численное решение задачи проведено для различных плазмообразующих газов и широкого диапазона условий (давления, скорости и температуры) в плазменном потоке. Результаты расчетов легко обобщаются на случай испарения в потоке плазмы мелкодисперсных частиц произвольного состава и могут быть использованы с целью оптимизации процессов промышленного получения углеродных (а, возможно, и других) наноструктур и нанесения покрытий различного назначения в электродуговых или ВЧ-плазмотронах большой мощности.

### TO THE FOUNDATION OF THE PLASMA-CHEMICAL METHOD OF THE NANO-CARBONIC STRUCTURES FORMATION IN THE HF-PLASMATRON

Plasma-chemical method of the nano-carbonic structures formation is under consideration. This method is based on the carbonic powder sublimation in the plasma flow in the high frequency plasmatron (HF-plasmatron). Kinetics of carbon vapor formation in inert gas plasma flow is described. Governing equation system for the particle sublimation in the high temperature gas is analyzed. Main non-dimensional parameters and their alteration range are revealed for the problem considered. Solution of this problem is carried out using Direct Statistical Simulation Monte-Carlo method. Numerical solution was made for the different plasma gases over wide range of plasma gas condition (pressure, velocity and temperature). Results can be generalized in the case of the fine-dyspersated particles evaporation with arbitrary structure in plasma flow. These results can be used for the optimization of industrial processes of formation of carbonic (or other) nanostructures.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наряду с наиболее отработанными высокотемпературными способами получения углеродных наноструктур (фуллеренов, нанотруб и др.), основанными на сублимации углеродных материалов (графита) электродуговым методом и методом лазерного испарения, начали развиваться плазмохимические способы [1-5]. Они основаны на сублимации частиц углерода в потоке плазмы инертных газов с последующей конденсацией паров на охлаждаемом сажеуловителе. Поток плазмы, генерируемый в ВЧ-плазмотроне, в силу конструктивных особенностей установки (отсутствия электродов) не содержит примесей металла электродов, характерных для электродуговых плазмотронов только примеси, и поэтому их применение предпочтительнее.

Преимуществами установок такого типа для получения наночастиц, по сравнению с наиболее распространенными электродуговыми являются:

- отсутствие ограничений по вкладываемой мощности и связанное с этим существенное увеличение производительности;
- возможность работы с исходными химическими веществами в различных агрегатных состояниях (порошки, газы, жидкости);
- простота подготовки смесей исходных материалов с катализаторами;
- прохождение процесса формирования наноструктур на значительном удалении от зоны воздействия высокочастотного электромагнитного поля и излучения разряда;

– возможность дистанционной диагностики основных параметров, определяющих процесс формирования наноматериалов, в частности спектральные измерения состава и температуры газа и фуллереносодержащей смеси (через окна, имеющиеся в рабочей части установки);

– возможности оптимизации процесса за счет независимого регулирования давления, энерговыклада, соотношений расходов плазмообразующего газа, углеродосодержащего вещества и катализатора;

– квазиодномерность течения смеси газа и паров углерода (течение в канале или осесимметричной струе) в отличие от веерной струи в электродуговой установке дает возможность формирования потока, используя различные дополнительные устройства – сопла и теплообменники для формирования областей с оптимальной температурой и изменение геометрических параметров (расстояние от индуктора до сажеуловителя).

Кроме того, физические и газодинамические особенности течения газа в таких установках и отдельных ее элементах (разрядной камере, струе и в пограничном слое около моделей) достаточно хорошо изучены [6, 7], что позволяет проводить расчетно-теоретические исследования по оптимизации процесса получения углеродных наноструктур.

Применительно к дуговому методу производства фуллеренов и углеродных нанотруб (УНТ) проведен широкий спектр экспериментальных и теоретических исследований процесса формирования углеродных наноструктур [8–10]. Однако результаты этих исследований, как из-за другого принципа получения угле-

родного пара (за счет сублимации мелкодисперсного порошка в плазменном потоке), другого принципа нагрева газа и совершенно иной геометрической конфигурации установки, не могут быть непосредственно использованы для анализа процесса формирования углеродных наноструктур в ВЧ-плазмотронах. Одной из задач, решения которой не требуется при анализе дугового метода получения фуллеренов и УНТ, но которая важна при реализации рассматриваемого плазмохимического способа, является расчет сублимации частиц углерода в плазменном потоке. При отработке технологии получения УНТ с использованием катализаторов аналогичная задача должна решаться и для вводимого в плазму катализатора.

Наиболее распространенная конструкция ВЧ-плазмотрона представляет собой цилиндрическую трубу (разрядную камеру) с проницаемыми для высокочастотного электромагнитного поля стенками (как правило, из кварцевого стекла), помещенную в индуктор, соединенный с ВЧ-генератором. С одной стороны разрядная камера закрыта и снабжена газоформователем, через который подается рабочий газ, истекающий после прохождения зоны разряда в рабочую часть установки, и оптическим стеклом для наблюдения за испытуемой моделью через зону разряда (имеется возможность контроля модели через окна в рабочей части). Конструкция газоформователя позволяет осуществлять надежную стабилизацию высокочастотного разряда, управлять плазменной струей и, в некоторой степени, защищать стенки разрядной камеры от перегрева при их контакте с плазмой, обеспечивая тем самым чистоту потока и высокий ресурс разрядной камеры.

Химическая чистота воздушной плазмы подтверждена специальными спектроскопическими измерениями. За счет начальной окружной закрутки подаваемого через газоформователь газа разряд отжимается от стенок разрядной камеры, и возникает сложная газодинамическая картина течения с рециркуляционной зоной. Полученная расчетным путем по методике [11] температура газа в разрядной камере превышает 10000К (рис.1).

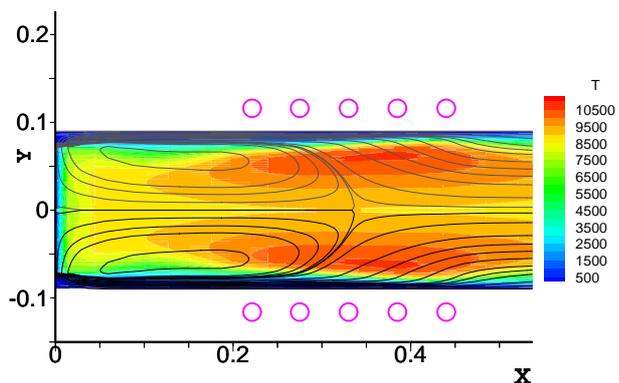


Рис.1. Линии тока и температура газа в разрядной камере ВЧ-плазмотрона при работе на аргоне ( $P = 15000$  Па,  $N = 150$  кВт)

После истечения газа из разрядной в рабочую камеру его температура в струе несколько снижается, но остается достаточно высокой ( $\sim 8000\div 9000$  К вблизи оси струи) на большом расстоянии от индуктора. Это делает возможным производить ввод порошков углерода или катализатора на различных участках формирования потока, как до зоны нагрева (например, вместе с

плазмообразующим газом), так и струю плазмы после индуктора. Конденсация испаренного материала может происходить в зоне смешения, пограничном слое и в донной области около модели (сажеуловителя).

На рис.2 представлены микрофотографии полученных плазмохимическим способом в ВЧ-плазмотроне углеродных наноструктур (нанотрубок).

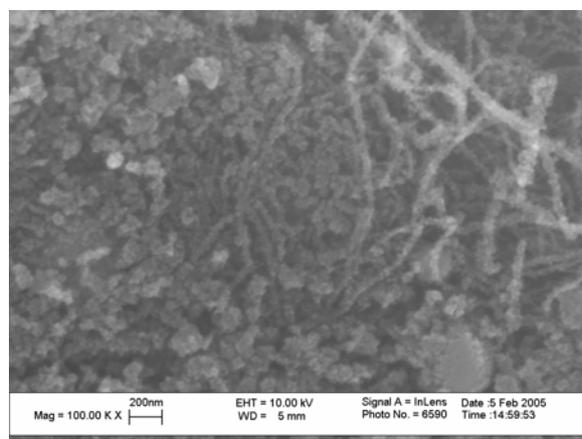


Рис. 2. Микрофотографии углеродных наноструктур (нанотрубок), полученных плазмохимическим способом в ВЧ-плазмотроне

При использовании в качестве исходных химических веществ порошков, для возможно более полного фазового превращения – сублимации углеродных частиц или плавления и испарения металлов необходимо правильно выбрать их размеры, оптимизировать способ подачи частиц в плазменный поток. Кроме того, выход конечного продукта (фуллеренов или УНТ), как показывают исследования, проведенные применительно к электродуговому способу получения углеродных наночастиц [8–10], может зависеть от состава плазмообразующего газа и параметров плазменной струи (температуры, скорости, давления и т.д.).

Здесь рассмотрена задача о сублимации частиц углерода различных размеров при их движении в плазменном потоке нейтрального (инертного) газа. Целью проведенных исследования является определение оптимальных условий работы установки - температуры, которая определяется энерговыделением, давления газа, соотношения расходов плазмообразующего газа и углеродосодержащего вещества, состава газа и геометрических размеров (расстояния от места подачи порошка в плазменный поток до сажеуловителя), при которых частицы углерода за время прохождения ими рабочей камеры ВЧ-плазмотрона полностью сублимируют в потоке плазмы.

При движении в высокотемпературном газе частицы углерода (рис.3) нагреваются окружающим газом и сублимируют. Сублимация углерода происходит в виде фракций от  $C_1$  до  $C_{16}$ .

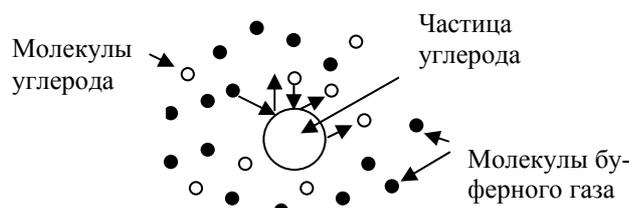


Рис.3. Частица углерода в потоке буферного газа

Для упрощения решения задачи было сделано предположение, что сублимирующие молекулы углерода имеют параметры, усреднённые по всем фракциям, с молекулярным весом 24 г/моль (соответствует молекуле C<sub>2</sub>) и энергией сублимации  $E_S = 1.2 \times 10^{-18}$  Дж на одну частицу, что соответствует величине 30 МДж/кг.

Для решения задачи об испарении частиц в плазменном потоке необходимо решить следующие уравнения:

- Уравнение движения частиц переменной массы в неоднородном потоке.
- Уравнение баланса энергии для частицы углерода с учетом теплообмена с окружающим газом, сублимации и излучения.
- Уравнения, моделирующие внешнее обтекание частиц углерода, с учётом их сублимации.

Считается, что частицы углерода, подаваемые в поток, имеют нулевую начальную скорость и комнатную температуру.

Для упрощения решения этих уравнений необходимо провести оценку безразмерных комплексов для решаемой задачи. Среднее расстояние  $L$  между частицами углерода в потоке определяется как:

$$\frac{L}{D} = \left( \frac{\pi \rho_p}{6 \rho_g f_p} \right)^{1/3}, \quad (1)$$

где  $\rho_p$  – плотность графита;  $\rho_g$  – плотность буферного газа;  $f_p$  – отношение массовых расходов частиц графита и газа;  $D$  – диаметр частиц графита. Для характерных условий в ВЧ-плазматроне  $f_p = 0.01 \dots 0.3$ , тогда  $L/D \sim 100$ .

Плотность частиц в потоке равна:

$$n_p = \frac{1}{L^3} = \frac{1}{D^3} \left( \frac{D}{L} \right)^3$$

Длина свободного пробега и число Кнудсена для однокомпонентного газа определяется, как:

$$\lambda \sim \frac{1}{n\sigma} = \frac{KT}{P\sigma}, \quad \text{Kn} = \frac{\lambda}{D},$$

где  $\sigma$  – газодинамическое сечение рассеяния;  $P = nKT$  – давление газа. Для характерных параметров  $T = 10000$  °К,  $P = 10^4$  Па, дна свободного пробега равна  $\lambda = 2.5 \times 10^{-5}$  м., тогда число Кнудсена для условий задачи меняется в пределах  $\text{Kn} = \lambda/D = 0.25 \dots 25$ . При  $\text{Kn} > 3$  течение является свободномолекулярным, при  $0.01 < \text{Kn} < 3$  режим течения газа является переходным от сплошной среды к свободномолекулярному потоку.

Частицы углерода движутся в плазме, температура которой  $\sim 10^4$  К, где происходит их сублимация. Для тепловых потоков на единицу площади, без учёта радиационных потерь и потерь, связанных с сублимацией углерода, в случаях сплошной среды и свободномолекулярного течения могут быть получены аналитические зависимости из следующих соображений. Сферическая частица диаметра  $D$  находится в области, заполненной газом, диаметром  $L$ , определяемым из формулы (1). Расчётная область имеет две сферические границы. Предполагается, что газ на внешней границе имеет параметры невозмущённого потока.

Для больших чисел Кнудсена ( $\text{Kn} > 3$ ) поток падающих на частицу углерода молекул является сво-

бодномолекулярным, и тепловой поток к поверхности частицы можно определить из следующей формулы [12]:

$$q = \frac{\alpha_w}{2} \sqrt{\frac{8KT_f}{\pi m}} P \left( 1 - \frac{T_w}{T_f} \right), \quad (2)$$

где  $\alpha_w$  – коэффициент аккомодации поступательной энергии при столкновении молекулы с поверхностью (как правило, порядка 1);  $T_w$  – температура поверхности частицы углерода;  $K$  – постоянная Больцмана;  $m$  – масса молекул буферного газа;  $T_f$  и  $P$  – температура и давление плазмы.

Унос массы материала с поверхности частицы (кг/м<sup>2</sup>/с), обусловленный процессом сублимации, можно оценить, используя формулу Кнудсена – Ленгмюра [13]:

$$\dot{m} = \frac{\alpha_e}{4} \sqrt{\frac{8m}{\pi KT_w}} P_S(T_w) \left( 1 - \frac{P}{P_S} \sqrt{\frac{T_w}{T}} \right), \quad (3)$$

где  $T$  и  $P$  – температура и давление на внешней границе слоя Кнудсена;  $\alpha_e$  – вероятность адсорбции молекул углерода частицей углерода,  $P_S(T_w)$  – давление насыщенных паров [16, 17]:

$$P_S(T_w) = 5 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{90000}{T_w}\right) \text{ Па} \quad (4)$$

Так как  $T$  и  $P$  могут быть получены только численным решением соответствующих уравнений, было сделано предположение, что обратным потоком молекул из газа на частицу углерода можно пренебречь по сравнению с потоком сублимировавших молекул углерода, тогда  $(P/P_S)\sqrt{(T_w/T)} \ll 1$ . Такой режим испарения называется испарением в вакуум. Справедливость такого предположения показана ниже. При сделанных предположениях формула для потока массы (3) упрощается и принимает вид:

$$\dot{m} = \frac{\alpha_e}{4} \sqrt{\frac{8m}{\pi KT_w}} P_S(T_w) \quad (5)$$

Характерное газодинамическое время в условиях течения газа в ВЧ-плазматроне (давление  $P=10^4$  Па, скорость  $U = 100$  м/с, расстояние от индуктора до сажеуловителя  $\sim 1$  м)  $t_{GD} \sim 0.003$  с.

Число Фурье, определяющее время выхода на квазистационарный режим прогрева, для частиц углерода равно

$$Fo = \frac{\lambda l}{D^2 \rho_S C_{PS}} > 10,$$

где  $D < 10^{-4}$  м – диаметр частицы углерода;  $\lambda = 130$  Вт/м/К,  $\rho_S = 2000$  кг/м<sup>3</sup> и  $C_{PS} = 2000$  Дж/кг/К – коэффициент теплопроводности, плотность и теплоёмкость частиц углерода,  $t \sim 10^{-3}$  с, т.е. можно считать, что частица углерода в каждый момент времени прогревается равномерно.

Число Фруда, которое определяет отношение сил инерции к силе тяготения, для частиц углерода равно:

$$Fr = \frac{U^2}{gD} > 10^7,$$

где  $U$  – скорость потока в рабочей камере плазматрона;  $g$  – ускорение свободного падения, т.е. влиянием силы притяжения Земли на траекторию движения частиц углерода можно пренебречь. Этот результат пока-

зывает, что вопрос о горизонтальной или вертикальной схеме установки не имеет принципиального значения.

Число Рейнольдса для частицы углерода ( $T \sim 10^4 \text{ K}$ ,  $P \sim 10^4 \text{ Па}$ ,  $U \sim 100 \text{ м/с}$ ) равно:

$$\text{Re} = \rho_g U D / \mu < 5,$$

где  $\rho_g$  – плотность газа;  $\mu$  – вязкость газа вблизи частицы. Частица движется под действием силы сопротивления внешнего газа, которая для малых чисел Рейнольдса определяется формулой Стокса:

$$F = \frac{\rho_g U_0^2}{2} S C_X, \quad C_X = \frac{24}{\text{Re}},$$

где  $F$  – сила сопротивления;  $\rho_g$  – плотность газа,  $U_0$  – скорость частицы углерода относительно внешнего потока;  $C_X$  – коэффициент сопротивления;  $S = \pi D^2 / 4$  – площадь миделева сечения частицы. Уравнение, описывающее изменение скорости частицы углерода, после некоторых упрощений имеет вид

$$\rho_s \frac{1}{6} \pi D^3 \frac{dV}{dt} = -3\pi D \mu (V - U),$$

где  $V$  – скорость частицы;  $\mu$  – вязкость газа вблизи частицы;  $\rho_s$  – плотность материала частицы углерода. После преобразований:

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{(V - U)}{\tau}, \quad \tau = \frac{1}{18} \rho_s \frac{D^2}{\mu}, \quad (6)$$

где  $\tau$  – характерное время, за которое первоначально покоящаяся частица углерода приобретёт скорость потока. Для характерных условий в ВЧ-плазмотроне  $\tau < 0.005 \text{ с}$  и  $U \sim 100 \text{ м/с}$  скорость частицы углерода может заметно отличаться от среднемассовой скорости потока на длине  $L \sim 0.5 \text{ м}$ .

Поскольку частицы углерода имеют очень высокую температуру, важно правильно учесть энергию, излучаемую частицами. Часть излучаемой частицами углерода энергии будет поглощаться другими частицами углерода. Количество энергии, излучаемой частицей, равно:

$$I_{\uparrow} = \varepsilon \sigma T^4 \pi D^2$$

Оценим, какая доля этой энергии поглощается другими частицами, при условии, что  $\varepsilon \rightarrow 1$ , для простоты будем считать, что излучающая частица находится в центре бесконечного цилиндра, радиуса  $R_0$ .

$$I_{\downarrow} = \varepsilon \sigma T^4 \frac{\pi D^2}{4} \frac{1}{4\pi} \int n \delta\Omega dV, \quad \delta\Omega = \frac{\pi D^2}{4} \frac{1}{r^2},$$

где  $r$  – расстояние между частицами, излучающей и поглощающей энергию;  $\delta\Omega$  – телесный угол, под которым видна поглощающая частица. Переходя к цилиндрической системе, получаем

$$I_{\downarrow} = \varepsilon \sigma T^4 \frac{\pi D^2}{4} \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{R_0} n \frac{\pi D^2}{4} \frac{2\pi R dz dR}{(z^2 + R^2)}$$

Отношение поглощаемой энергии к излучаемой равно

$$\frac{I_{\downarrow}}{I_{\uparrow}} = \frac{1}{4\pi} n \pi^2 R_0 \frac{\pi D^2}{16}.$$

Характерный размер рабочей камеры ВЧ-плазмотрона  $R_0 \sim 0.40 \text{ м}$ , тогда

$$\frac{I_{\downarrow}}{I_{\uparrow}} = \left(\frac{D}{L}\right)^3 \frac{R_0}{D} \frac{\pi^2}{64} \sim 6 \times 10^{n-8},$$

где  $D = 10^{-n} \text{ м}$ . Процесс поглощения излученной энергии будет играть заметную роль при  $n \geq 6$  (для частиц размером 1 мкм и менее). Для частиц большего размера процессом перепоглощения излучения частицами можно пренебречь.

Уравнение баланса энергии в частице углерода при сделанных выше предположениях выглядит следующим образом:

$$\frac{1}{6} D \rho_s C_{PS} \frac{dT}{dt} = q_{CONV} - \varepsilon \sigma T^4 - \dot{m}_W E_S, \quad (7)$$

где  $T$  – температура частицы углерода;  $q_{CONV}$  – поток тепла к частице углерода;  $\varepsilon \sigma T^4$  – радиационный поток тепла,  $\dot{m}_W$  – поток массы от частицы углерода, возникающий при её сублимации.

Уравнение (7) справедливо при следующих предположениях:

- Частица углерода имеет форму сферы.
- Частицы углерода равномерно прогреты (что подтверждают проведенные оценки).
- Частица углерода не поглощает энергию, излучаемую другими частицами и окружающей плазмой.

Равновесная температура для частицы углерода, как следует из уравнения (7), определяется следующим выражением:

$$q_{CONV} - \varepsilon \sigma T^4 - \dot{m}_W E_S = 0 \quad (8)$$

Уравнение изменения радиуса частицы углерода в процессе сублимации имеет вид

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\dot{m}_W}{\rho_s} \quad (9)$$

Одним из возможных критериев того, что частицы углерода испарились, является уменьшение её массы в  $e$  раз ( $e$  – показатель натурального логарифма), при этом радиус частицы уменьшается в  $e^{1/3}$  раз. Критерием испарения большей массы подаваемого порошка является уменьшение массы частицы углерода в 10 раз.

В предельном случае свободномолекулярного потока тепловой поток и поток массы в уравнениях (7) и (9) можно оценить из формул (2) и (5). В переходном режиме течения от сплошной среды к свободномолекулярному потоку существуют два подхода к решению задачи о нахождении потоков массы и энергии. В первом решаются уравнения для сплошной среды с граничными условиями скольжения [16], во втором решается уравнение Больцмана [12, 13]. В данной работе для исследования переходного режима используется метод прямого статистического моделирования Монте-Карло (DSMC) [12]. Этот метод основан на построении процесса, который имитирует движение молекул газа, столкновение их между собой и взаимодействие молекул с границами расчётной области.

Анализ условий, характерных для плазменных струй в рассматриваемой установке, показывает, что течение около частиц с размерами, меньше 30 мкм, фактически является свободномолекулярным ( $\text{Kn} > 3$ ), а для частиц с размерами 30÷100 мкм реализуется переходный режим течения от сплошной среды к свободномолекулярному ( $\text{Kn} < 3$ ). Эта область представляет наибольшую сложность для расчётов. Порошок час-

тиц углерода, подаваемый в рабочую камеру ВЧ плазмотрона, содержит частицы, как правило, не превышающие по размеру 100 мкм. Поэтому дальнейшее рассмотрение и расчеты проводились для частиц размером от 1 до 100 мкм.

Для выяснения справедливости предположения о возможности пренебрежения обратного потока частиц углерода к поверхности были проведены расчеты сублимации с учетом и без учета этого процесса. Они показали, что отношение потоков падающих частиц и отлетающих меньше 0,2, т.е. можно пренебречь влиянием потока возвращающихся на частицу углерода сублимировавших молекул. Таким образом, переход от формулы (3) к (5) вполне законен.

Важной характеристикой, определяющей эффективность способа получения сажи, содержащей углеродные наноструктуры, является энергия (тепловой поток), подводимая к поверхности от окружающего (плазмообразующего) газа. На рис.4 приведена зависимость этой величины от рода плазмообразующего (буферного) газа в дозвуковой струе при давлении  $P = 10^4$  Па.

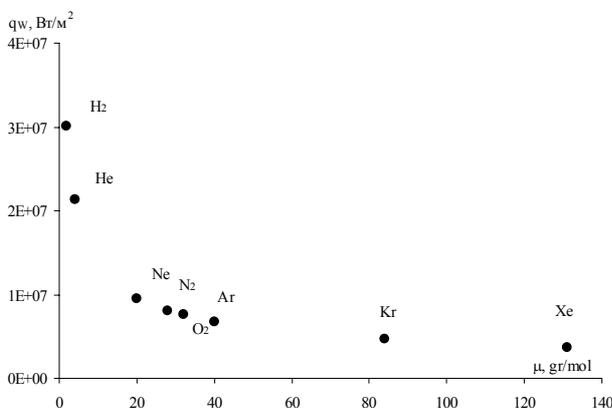


Рис.4. Зависимость теплового потока от сорта газа (молекулярного веса)

Как следует из представленных на рис.4 данных, в описанном плазмохимическом способе эта величина достаточно велика, возрастает с уменьшением молярной массы используемого плазмообразующего газа, и составляет при давлении  $P = 10^4$  Па величину  $q \sim (5 \div 20)$  Мвт/м². Кроме того, как следует из формулы (2) она возрастает с увеличением давления. Эти значения существенно превышают соответствующую величину, реализуемую в установках дугового испарения или магнетронах [17]. Такие высокие значения этого параметра позволяют диспергировать в плазменном потоке самые тугоплавкие материалы.

На рис.5 проводится сравнение тепловых потоков к поверхности частицы без учета уноса массы и радиационных потерь энергии, рассчитанных по формулам: свободномолекулярного течения (формула (2),  $Q_{FM}$  на рисунке), сплошной среды ( $Q_C$  на рисунке) и расчёт с использованием метода DSMC ( $Q_{DSMC}$  на рисунке).

Температура поверхности бралась равной  $T_w = 3500^\circ\text{K}$ , температура и давление внешнего потока газа  $T_f = 10000^\circ\text{K}$  и  $P = 10^4$  Па соответственно. Как следует из представленных данных, теория сплошной среды существенно завышает величины теплового потока для мелкодисперсных частиц и применительно к рассматриваемой задаче не может быть использована даже для оценок.

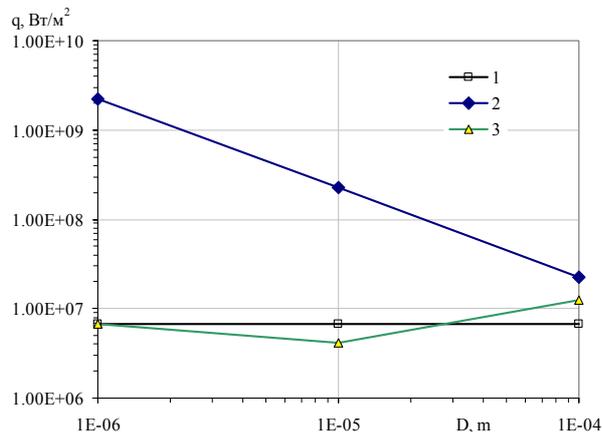


Рис. 5. Зависимость теплового потока от размера частиц. 1 – расчёт по формуле для свободномолекулярного потока, 2 – расчёт по формуле сплошной среды, 3 – прямое статистическое моделирование (метод DSMC)

Свободномолекулярное приближение достаточно хорошо согласуется с точным решением для частиц с размерами  $D < 30$  мкм и даёт неплохое приближение для частиц с  $30 < D < 100$  мкм. В рассматриваемом диапазоне размеров частиц тепловой поток к их поверхности слабо зависит от размера.

На рис. 6 приведено изменение отношения текущего радиуса частицы к первоначальному для частиц различного начального диаметра в зависимости от пройденного пути. Расчеты проводились при условиях характерных для ВЧ-плазмотрона ( $P = 10^4$  Па,  $U = 100$  м/с). По этим данным можно определить расстояние, на котором испаряются частицы различного размера в плазменном потоке. Проведенный анализ показывает, что для испарения большей части массы подаваемого в ВЧ-плазмотрон порошка графита желательно использовать частицы углерода размером  $D \leq 30$  мкм и увеличивать расстояние от индуктора до сажеуловителя.

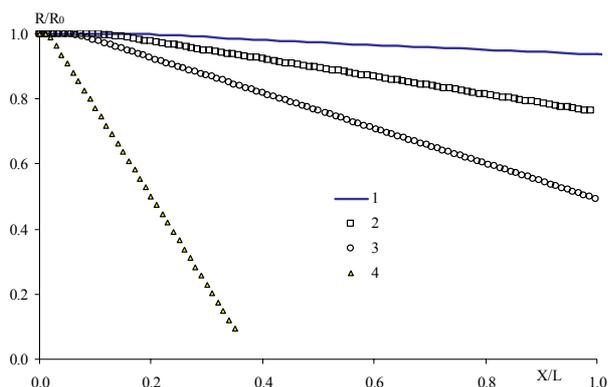


Рис. 6. Отношение радиуса частицы углерода к первоначальному радиусу в зависимости от пройденного пути для различных начальных диаметров частиц D: 100 (1), 10 (2), 5 (3), 1 (4) мкм

На рис.7 для частиц углерода различного начального диаметра приводится изменение температуры частицы в зависимости от пройденного пути. Из-за потерь тепла, связанных с излучением и уносом массы с поверхности, температура выходит на постоянное значение  $\sim 3300^\circ\text{K}$  и больше не изменяется. При этом давление насыщенных паров углерода составляет 715 Па,

а массовая концентрация паров  $C_w = 0.07$ . Несмотря на довольно малое давление паров по сравнению с давлением плазмообразующего газа ( $P = 10^4$  Па), унос массы углерода с поверхности частицы составляет  $G = 1.6 \text{ кг/м}^2/\text{с}$ , что при плотности углерода  $\sim 2000 \text{ кг/м}^3$ , составляет  $0.8 \text{ мм/с}$ . Температура частиц на квазистационарном участке ( $X/L > 0.2$ ) практически не зависит от размеров частиц. Это объясняется слабой зависимостью теплового потока от размеров частиц в рассматриваемых условиях.

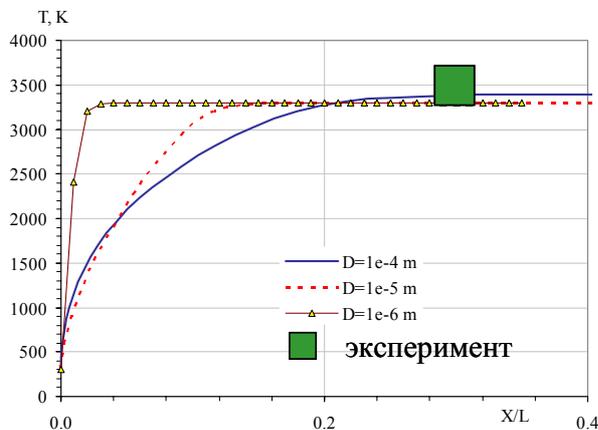


Рис. 7. Изменение температуры частицы углерода в зависимости от пройденного пути для различных начальных диаметров частиц D: 100 (1), 10 (2), 1 (3) мкм

На рис. 8 для частиц углерода различного начального диаметра приводится зависимость скорости от пройденного пути при условии, что они поступают в поток с нулевой скоростью. Частицы, диаметр которых меньше 20 мкм довольно быстро (по сравнению со временем нахождения газа в рабочей камере) приобретают скорость, равную скорости потока.

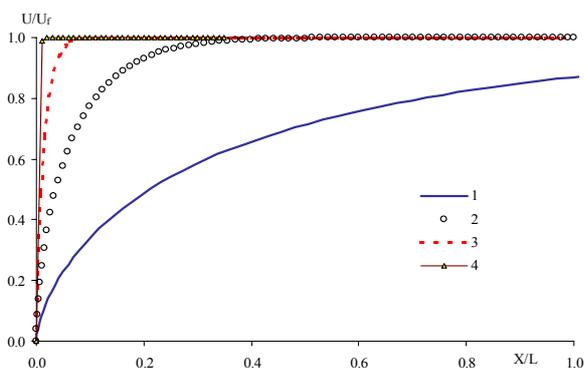


Рис.8. Отношение скорости частицы углерода к скорости потока в зависимости от пройденного пути для различных начальных диаметров частиц D: 100 (1), 30 (2), 10 (3), 1 (4) мкм

На рис. 9 показаны зависимости отношений количеств тепла, затрачиваемых на сублимацию  $GE_s/q_{conv}$  и на излучение поверхностью частицы  $\epsilon\sigma T_w^4/q_{conv}$ , к конвективному тепловому потоку и равновесной температуры  $T_{eq}$  частицы от излучательной способности её поверхности  $\epsilon$  в квазистационарном режиме теплообмена. Эта температура попределяется из уравнения (8). В данном случае  $T_{eq}$  слабо зависит от величины  $\epsilon$  частицы ввиду того, что при фиксированном значении

подводимого теплового потока уменьшение доли излучаемой частицей энергии  $\epsilon\sigma T_w^4/q_{conv}$  за счет уменьшения  $\epsilon$ , приводит к возрастанию  $T_{eq}$  и компенсируется увеличением давления насыщенных паров и возрастанием доли энергии, идущей на унос массы.

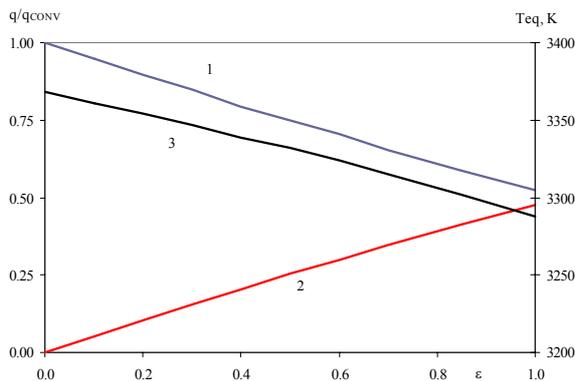


Рис. 9. Зависимости отношений количеств тепла, затрачиваемых на сублимацию (1), и на излучение поверхностью частицы (2), к конвективному тепловому потоку и равновесной температуры (3) частицы от излучательной способности её поверхности  $\epsilon$  в квазистационарном режиме теплообмена

Для оптимизации технологии сублимации частиц в различных газах были проведены расчёты сублимации частиц углерода в аргоне и гелии. На рис. 10 и 11 представлены расчёты сублимации частиц углерода в плазменном потоке аргона и гелия соответственно. Видно, что в гелии сублимация более эффективна. Сплошной линией обозначен расчёт без учёта охлаждения плазмы частицами, прерывистой линией обозначен расчёт сублимации с учётом охлаждения плазмы частицами. Охлаждение плазмы частицами практически не влияет на скорость сублимации углерода в гелии и уменьшает скорость сублимации в аргоне в два раза.

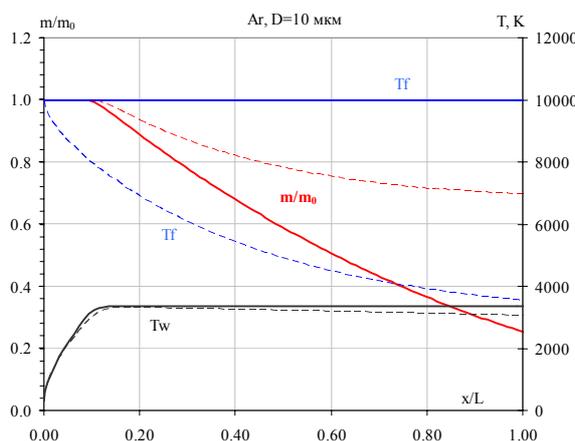


Рис. 10. Сублимация частиц углерода в аргоне с учётом охлаждением плазменного потока частицами

Подобный анализ был проведён для сублимации титана. Температурная зависимость давления насыщенных паров имеет вид [14,15]

$$P_S(T_W) = 7.63 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{560000}{T_W}\right) \text{ Па} \quad (10)$$

На рис. 12 приведены расчёты изменения радиуса частиц титана при их сублимации в ВЧ-плазмотроне. Плазмохимический способ сублимации ультрадис-

персных частиц металлов может быть использован в технологии нанесения покрытий и очистки поверхностей материалов.

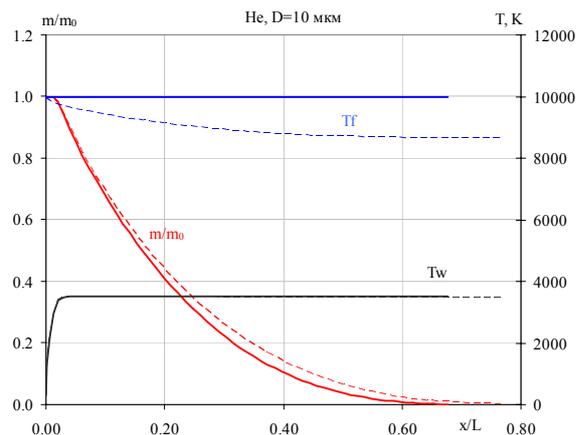


Рис. 11. Сублимация частиц углерода в гелии с учётом охлаждением плазменного потока частицами

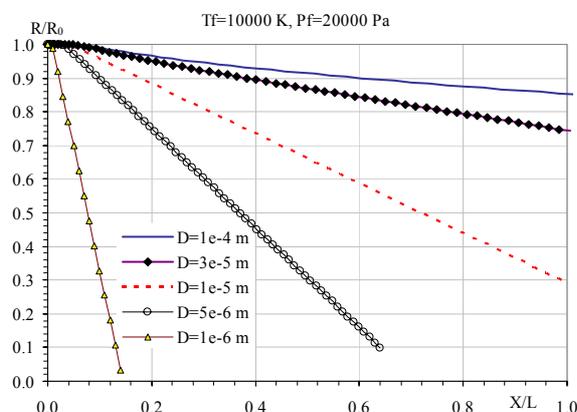


Рис. 12. Отношение радиуса частицы титана к первоначальному радиусу в зависимости от пройденного пути для различных начальных диаметров частиц

Производительность различных способов получения фуллереносодержащей сажи представлена на рис. 13 (1 – метод лазерного испарения, 2 – электродуговой метод; 3 – ВЧ разряд, Ar; 4 – ВЧ разряд, He).

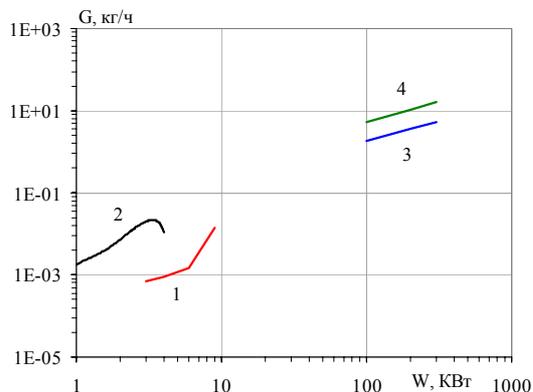


Рис. 13. Производительность различных способов получения фуллереносодержащей сажи  
1 – метод лазерного испарения; 2 – электродуговой метод;  
3 – ВЧ-разряд, Ar; 4 – ВЧ-разряд, He

К.п.д. различных способов получения фуллереносодержащей сажи показана на рис. 14 (1,2 – данные [18]; 3 – Ar, 4 – He – ВЧ разряд, расчёт).

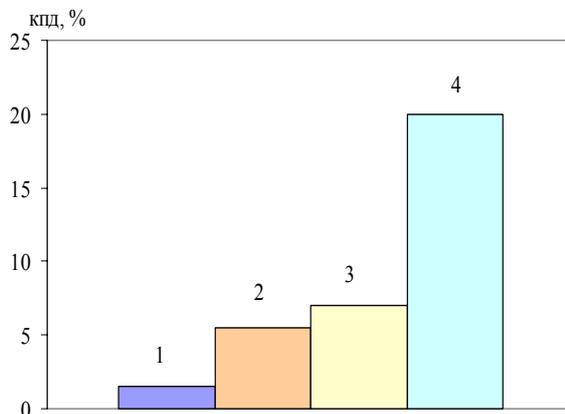


Рис. 14. Кпд различных способов получения фуллереносодержащей сажи. 1,2 – данные [18], 3 – Ar, 4 – He – ВЧ разряд, расчёт

### ВЫВОДЫ

Проведенные исследования процесса испарения порошков различных материалов в потоке плазмы, генерируемом в ВЧ-плазмотроне, показали, что:

- плотность мощности (удельный тепловой поток), подводимая к частицам порошка в плазменном потоке может составлять до 20 МВт/м<sup>2</sup> и более, что позволяет испарять частицы углерода, а также самые тугоплавкие металлы, сплавы, керамики и т.д.;
- эффективность процесса испарения твердых частиц растет с увеличением энергозатрат (температуры плазмы), давления газа, использовании плазмообразующих газов с меньшей молекулярной массой и уменьшением размеров частиц порошка;
- течение около частиц диаметром менее 30 мкм является свободномолекулярным;
- столкновениями частиц между собой можно пренебречь;
- частица в плазменном потоке в каждый момент времени прогревается равномерно, количество радиационной энергии, поглощаемой частицами мало по сравнению с излучаемой, а интегральная излучательная способность материала слабо влияет на температуру частицы;
- поток молекул вещества испаряющихся частиц, падающих на нее из газовой фазы, мал по сравнению с потоком сублимирующих молекул вещества.

### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- УНТ - углеродные нанотрубы;
- $T$  – температура, К;
- $K$  – постоянная Больцмана;
- $m$  – масса молекул газа, кг;
- $P$  – давление газа, Па;
- $\rho$  – плотность газа, кг/м<sup>3</sup>;
- $n$  – молекулярная плотность газа, 1/м<sup>3</sup>;
- $Cp$  – теплоёмкость единицы массы, Дж/кг/К/м<sup>3</sup>;
- $\bullet$
- $m_w, G$  – поток уноса массы материала с поверхности частицы, кг/м<sup>2</sup>/с;
- $D$  – диаметр частиц углерода, м;
- $R$  – радиус частиц углерода, м;
- $\mu$  – вязкость газа, кг/м/с;
- $Fo$  – число Фурье;
- $Fr$  – число Фруда;
- $Re$  – число Рейнольдса;
- $Kn$  – число Кнудсена;
- $\epsilon$  - излучательная способность поверхности;

$E_S$  - энергия сублимации, Дж/кг;  
 $q_{CONV}$  - поток тепла к частице углерода, Вт/м<sup>2</sup>;  
 $U$  - скорость частиц углерода, м/с.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богданов А.А., Дайнингер Д., Дюжев Г.А. Перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов // ЖТФ, 2000, Т. 70. Вып.5. С.1-7.
2. Залогин Г.Н., Кислов В.В., Кнотько В.Б., Парфенов В.Н. Использование мощных высокочастотных индукционных плазмотронов для синтеза углеродных наноструктур // Докл. конф. «Нанотехнологии производству 2005», 30 ноября-1 декабря 2005 г., г. Фрязино.
3. Власов В.И., Залогин Г.Н., Кусов А.Л. Сублимация частиц углерода в плазменном потоке, генерируемом в высокочастотном индукционном плазмотроне // ЖТФ, 2007, Т. 77. Вып.1. С.1-7.
4. Амиров Р.Х., Асиновский Э.И., Исакаев Э.Х., Киселёв В.И. Установка для синтеза углеродных нанотрубок на базе плазмотрона с расширяющимся каналом выходного электрода // Тез. XXII Межд. конф. "Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество", 1-6 марта 2007, п. Эльбрус, Кабардино-Балкарская респ., Россия.
5. Marković Z., Todorović- Marković B., Mohai I., Károly Z., Gál L., Föglein K., Szabó P.T., Szépvölgyi J. Optimization of fullerene synthesis in RF thermal plasma. // Fifth General Conference of the Balkan Physical Union, August 25-29, 2003, Vrnjačka Banja, Serbia and Montenegro.
6. Власов В.И., Залогин Г.Н., Землянский Б.А., Кнотько В.Б. Методика и результаты экспериментального определения каталитической активности материалов при высоких температурах // Изв. РАН, МЖГ. 2003. № 5. С.178-189.
7. Залогин Г.Н., Землянский Б.А., Кнотько В.Б. и др. Высокочастотный плазмотрон - установка для исследований аэрофизических проблем с использованием высокоэнтальпийных газовых потоков // Космонавтика и ракетостроение. 1994. № 2. С. 22-32.
8. Власов В.И., Залогин Г.Н., Землянский Б.А., Кнотько В.Б. О моделировании натуральных условий при обработке в высокочастотном плазмотроне материалов для теплозащиты гиперзвуковых летательных аппаратов // Космонавтика и ракетостроение. 2001. № 23. с. 85-93.
9. Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. Кинетика углеродных кластеров в дуговом разряде от атомов к фуллеренам // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып.5. С.121-129.
10. Алексеев Н.И. О механизме образования углеродных нанотрубок. I. Термодинамика образования капель расплава углерода в металлическом катализаторе // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып.8. С.45-50; О механизме образования углеродных нанотрубок. II. Кинетика взрывной конденсации капель расплава углерода в металлическом катализаторе // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып.8. С.51-57; Термодинамика образования углеродных нанотрубок разной структуры из пересыщенных капель расплава // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып.9. С.63-71.
11. Власов В.И. Теоретические исследования течения высокотемпературного газа в разрядной и рабочей камерах ВЧ-плазмотрона // Космонавтика и ракетостроение. 2001. № 23. с. 18-26.
12. Bird G.A. Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows. // Clarendon Press. Oxford. 1994.
13. Коган М.Н., Макашев Н.К. О роли слоя Кнудсена в теории гетерогенных реакций и в течениях с реакциями на поверхности // Изв. АН СССР. МЖГ. 1971, №6, с. 3-11.
14. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. Т.2 /Под ред. Глушко В.П., М.: Наука, 1979.
15. Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.
16. Кирютин Б.А., Тирский Г.А. Граничные условия скольжения на каталитической поверхности в многокомпонентном потоке газа // Изв. РАН. МЖГ. 1996, №1, С. 159-168.
17. Митин А.В., Митин В.С., Шарипов Э.И. // Сб. докл. Межд. Научн.-практической конф. "Нанотехнологии - производству", Фрязино, 2004, с. 154-167.
18. Афанасьев Д.В., Баранов Г.А., Беляев А.А. Получение фуллеренов при испарении CO<sub>2</sub>-лазером // Письма в ЖТФ, 2001, Т.27, вып. 10.