

03;05;12

Влияние геометрии разрядной камеры на эффективность дугового способа производства фуллеренов. I. Осесимметричный случай

© Н.И. Алексеев, Г.А. Дюжев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: aleks@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 2 февраля 2005 г.)

Впервые проведен расчет газодинамики разрядной камеры для производства фуллеренов дуговым методом в атмосфере инертного газа. Показано, что принципиальную роль в формировании газодинамической картины в камере играет турбулентная веерная струя, формируемая истечением углерода из разрядного зазора. Построены расчетные зависимости доли фуллеренов, выносимых из камеры по отношению к количеству произведенных фуллеренов. Варьируемыми параметрами расчета были прокачка газа и геометрические размеры камеры: радиус и длина камеры. Проанализирован один из возможных путей более эффективного вывода фуллеренов из камеры — тангенциальная закрутка газа.

Введение

Сложность процесса образования фуллеренов в дуговом методе их производства [1–3] и зависимость процесса от газодинамики разрядной камеры приводят к тому, что цельной теоретической модели, позволяющей оптимизировать дугу, пока не существует. Между тем возможности дугового способа производства фуллеренов явно не исчерпаны, и большая часть фуллеренов, произведенных в мире в ближайшие годы, будет получена именно таким путем. В пользу этого говорят и работы о положительном влиянии плазмы на различные этапы сборки фуллереновых молекул [4–6].

В данной работе, являющейся продолжением [7], построена простая модель, позволяющая рассчитать газовые потоки в дуговой камере цилиндрической геометрии, ось которой совпадает с осью электродов. Такая геометрия типична для большинства дуговых установок производства фуллеренов. Проведенный расчет позволяет оценить распределение газовых потоков в камере любой геометрии с заданными конечными размерами и определить влияние этой геометрии на выход фуллеренов. Акцент в расчете делается на случай прокачки газа вдоль электродов, что позволяет не счищать фуллереновую сажу со стенок камеры, а накапливать ее в специальном сборнике [8].

Исходные представления о газодинамической картине в камере, основанные на расчете образования фуллеренов в камере бесконечного размера и в условиях отсутствия прокачки газа через камеру, получены в [7] и могут быть резюмированы следующим образом.

1. В области источника имеется высокая концентрация углерода как в виде атомарного газа, так и ионов, т.е. плазма с весьма высокой степенью ионизации. При этом буферный газ (гелий) в значительной степени вытеснен из области разряда давлением углерода.

2. В области источника формируется газоплазменная струя. Ее начальную скорость можно оценить как

$$V_0 = \frac{DP}{P - n_c T} \left(\frac{\nabla n_c}{n_c} + \frac{\nabla T}{T} \right), \quad (1)$$

где T и n_c — температура и концентрация атомов углерода в дуге [7].

Рассчитанная по (1) скорость потока, или струи, хорошо соотносится с экспериментальными результатами [9]. Она резко растет по мере увеличения тока и соответственно концентрации углерода и составляет в оптимальных для производства фуллеренов условиях примерно 20–60 м/с в зависимости от режима дуги.

3. Струя не перпендикулярна оси дуги z , а наклонена к ней под некоторым углом $\theta_0 \approx 60\text{--}70^\circ$, если считать ось электродов направленной от анода к катоду (рис. 1). В практике использования струй такая струя называется струей из конического насадка [10] в отличие от веерной или радиально-щелевой струи, для которой $\theta_0 \approx 90^\circ$.

4. Струя турбулентна, т.е. число Рейнольдса Re , рассчитанное с характерным размером разрядного зазора, существенно больше 1.

5. Струя является бинарной, причем в начале ее есть преимущественно одна компонента — углерод, а по мере того, как в струю накачивается буферный газ —

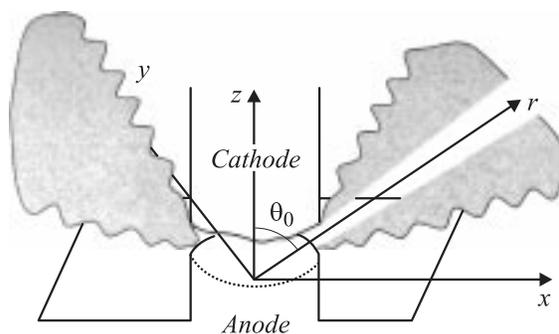


Рис. 1. Геометрия разрядного зазора.

гелий, она превращается в гелиевую струю с малой примесью углерода. Однако именно в такой ситуации, когда струя тяжелого газа бьет в легкий газ при большой (почти на порядок) разности температур между источником струи и ее внешней областью, можно использовать результаты, полученные для несжимаемой жидкости, так как плотность вещества струи меняется относительно слабо [7].

Поэтому с достаточной для наших целей точностью можно пользоваться результатами теории свободных турбулентных струй несжимаемой жидкости [11,12] для полуширины струи δ , продольной (радиальной) скорости на оси струи u_m , поперечной скорости V_m притока газа в струю на ее границе $\delta(x)$ и потока газа G , накачиваемого в струю, как функции расстояния x от источника струи

$$\delta = 2.4ax, \quad (2)$$

$$u_m = n/ax, \quad (3)$$

$$V_m = n/x, \quad (4)$$

$$G = 4\pi x \cdot 1.2 \sqrt{ar_0 b_0}. \quad (5)$$

Параметр $a \approx 0.1$ в (2)–(5) — феноменологический параметр турбулентной теории [11] $n = 1.2 \sqrt{ar_0 b_0} u_0$, $2r_0$ — диаметр графитовых электродов, $2b_0$ — межэлектродный зазор. Формулы (2)–(5) относятся к основному участку струи, однако влияние начального участка струи на конечный результат незначительно. Существенно при этом, что формула (5) с хорошей точностью справедлива и для начального участка струи.

6. Фуллерены образуются на расстоянии $x_1 \approx 3-4$ см от оси разряда [13]. Это расстояние по крайней мере в несколько раз меньше типичных размеров камеры, используемой в экспериментах [1–3,8]. Поэтому можно считать, что геометрия камеры не влияет на образование первичного количества фуллеренов. В дальнейшем это количество снижается за счет „засветки“ фуллеренов ультрафиолетовым излучением дуги [14], агломерации фуллеренов, фуллереноподобных кластеров в ассоциаты [9,15] и других эффектов, замкнутых на газодинамику камеры.

Предположение об отсутствии влияния ограниченности радиуса камеры на параметры струи (по крайней мере в пределах зоны образования фуллеренов) следует из экспериментальных результатов по исследованию струй [11].

Таким образом, задачи о получении максимального количества фуллеренов и их выносе из камеры можно разделить. Первый процесс определяется лишь током, давлением газа и размерами электродов, второй — динамикой буферного газа в конкретной камере и движением примеси (фуллеренов) в этом газе.

Все результаты, относящиеся к первой задаче, подробно изложены в [7]. Важная дополнительная информация о влиянии плазменной среды на сборку фуллеренов содержится в [4–6].

Качественное рассмотрение и формулировка расчетной модели

Структура газовых потоков в камере. Особенностью газовой струи как течения газа является то, что по мере удаления от источника сечение струи растет и она всасывает газ из окружающего пространства. В условиях рассматриваемой задачи таким пространством является объем камеры.

Начальное представление о характере движения газа легко сделать из следующих соображений и оценок. При начальной скорости струи (скорости при $x = r_0$) $V_0 = 40$ м/с и типичных параметрах межэлектродного зазора поток газа, всасываемый из камеры в струю и рассчитываемый по (5), составляет примерно $G = 130$ м³/ч в расчете на радиус камеры $R = 10$ см. В дальнейших расчетах полагается в соответствии с условиями эксперимента [8], что поток газа на входе и на выходе из камеры G_g (прокачка) по крайней мере в 3–4 раза меньше этой величины. Это означает, что протекающий газовый поток обеспечивает лишь часть характерного поперечного масштаба распространения струи (область $x < x_{F1}$, рис. 2). На остальной части поперечного сечения камеры газ натекает в струю за счет обратного потока вдоль стенок камеры.

При разработке общей схемы решения будем рассматривать вначале двумерную геометрию, отвечающую радиально-симметричной картине течения в камере. Такое течение обеспечивается вводом и выводом газа из камеры либо вдоль оси электродов, либо через радиально-кольцевую щель в стенках камеры (такой вывод газа показан жирной линией I на рис. 2). В соответствии с условиями эксперимента считалось, что газ внутри камеры параллельно направлению от анода к катоду. Соответственно входной фланец и та часть камеры,

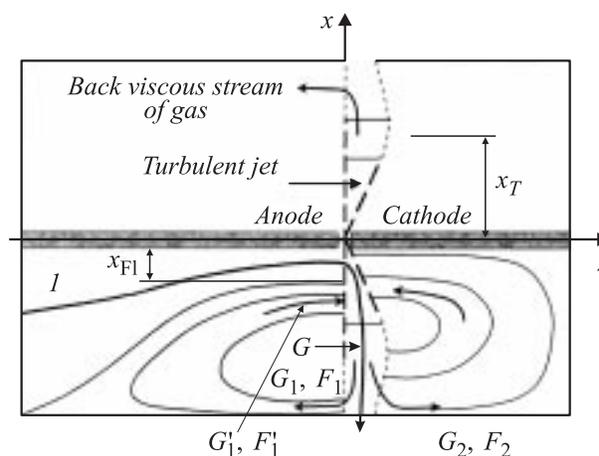


Рис. 2. Двумерная картина течения газа в камере цилиндрической формы в случае затухания струи до достижения стенок камеры. Вдув газа — через всю площадь анодного фланца, вывод — через кольцевую щель. Граница турбулентной струи (жирный пунктир) переходит в мелкий пунктир — условное продолжение выхода струи до точки выхода из камеры.

которая находится выше по течению газа, называются анодными (левая половина рис. 2), а часть камеры, прилегающая к катоду, — катодной (правая половина). Термины „анодная“ и „катодная“ будут также использоваться для обозначения частей струи, прилегающих к анодной и катодной половинкам камеры.

Изменения радиальной скорости вдоль оси струи и поперечной скорости на границе струи (и вдоль продолжения этой границы до стенок камеры, если турбулентность струи затухает — пунктир на рис. 2) качественно показаны на рис. 3. Радиальная скорость струи на боковых стенках камеры определяется прокачкой газа, если струя направлена в отверстие (кривая 1), или обращается в нуль (если прокачки газа нет или вывод газа осуществляется, например, вдоль оси катодного фланца) (кривая 1'). Поперечная к границе струи (или продолжению этой границы) скорость должна при приближении к стенкам камеры менять знак (кривая 2). Это происходит при любом режиме течения газа в области отверстия: турбулентный выход струи из камеры без отражения, отражение турбулентной струи от стенок камеры (или кромки выходного отверстия) или затухание турбулентности еще до достижения струей стенок камеры.

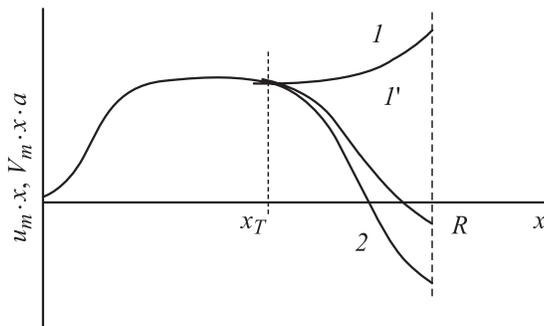


Рис. 3. Кривые изменения радиальной скорости вдоль оси струи и поперечной скорости на границе струи.

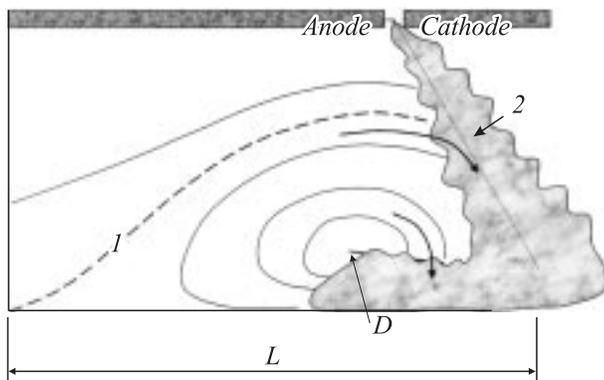


Рис. 4. Турбулентное отражение струи от стенок камеры (радиально-симметричный случай). 1 — граница проточной области камеры, волнистая линия — границы струи, 2 — ось струи.

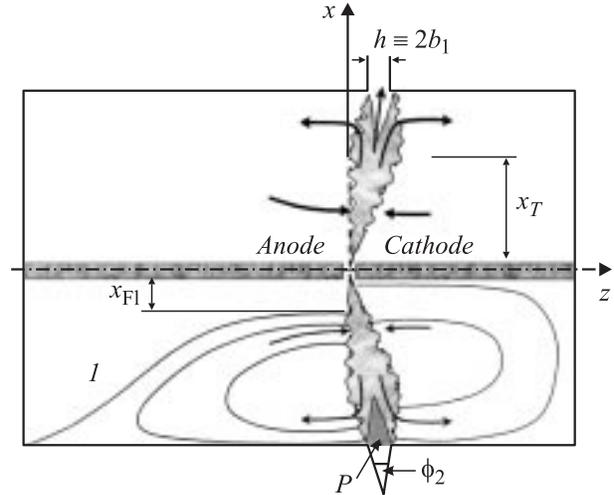


Рис. 5. Структура турбулентной струи от области зазора до кольцевого выхода газа из камеры. Случай турбулентного истечения газа из камеры. Границы струи показаны волнистой линией. P — потенциальное ядро истекающей струи.

В случае турбулентного отражения (рис. 4) струя, распространяющаяся вдоль стенок, должна затухать на некотором расстоянии от точки отражения. Положение области затухания (точка D на рис. 4) зависит от длины камеры и определяется балансом газа: суммарное количество газа, поглощенное струей, должно быть возвращено в камеру (за вычетом прокачки), причем скорость в области возврата должна соответствовать вязкому режиму течения, т.е. $Re < 1$. Это условие определяет минимальную длину (точнее, полудлину) камеры L в направлении отражения струи от стенок; в отсутствие прокачки

$$\frac{L}{R - \delta} > \frac{n}{(\eta/\rho) \cdot \gamma}, \quad (6)$$

где η и ρ — динамическая вязкость и плотность газа.

При рабочем давлении в камере 300 Торг и температуре 1000 К условие (6) выполняется лишь в случае очень длинной камеры $L \geq 5R$. Учет прокачки вносит в (6) лишь небольшие изменения, и реально это условие не выполняется. Поэтому существует две возможности: А) турбулентность струи затухает до того, как струя достигает стенок камеры; накачка газа в струю сменяется при этом выносом газа из струи вдоль стенок (рис. 2); В) истечение газа из камеры турбулентное, причем качественная картина турбулентных зон в области отверстия должна быть такой же, как и в случае „внутреннего“ истечения струи из кольцевого источника радиуса R и ширины h с точностью до обращения направления скорости (рис. 5).

В случае А радиус затухания турбулентности x_T , определенный из тех же соображений, что и для турбулентного отражения, легко оценить на уровне

$$x_T = \left(\frac{\eta}{\rho} + \frac{G_g}{2\pi R} \right) \cdot \left(n + \frac{\eta}{\rho} \right)^{-1} \quad (7)$$

при одновременном условии вязкого истечения струи через выходное отверстие камеры

$$\frac{\rho R}{\eta} \frac{G_g}{2\pi R h} < 1. \quad (8)$$

Скорость движения газа вдоль стенок, определяющая обратный поток газа в камеру, полагается в (7), как и в (6), равной η/ρ , что отвечает условию $Re = 1$.

Условия (7) и (8) выполняются лишь для очень малой прокачки и задают струю весьма малой длины

$$\frac{x_T}{R} \leq \frac{\eta}{\rho} \left(\frac{h}{R} + 1 \right) \cdot \left(n + \frac{\eta}{\rho} \right)^{-1}, \quad (9)$$

лишь незначительно превышающей размер потенциального ядра струи. Поэтому должен реализоваться случай В (рис. 5). Поток газа от разрядного зазора до выходной щели камеры представляет собой, таким образом, сочетание двух турбулентных струй, переходящих одна в другую. Для краткости будем далее называть участок струи от зазора до точки x_T струей зазора, от точки x_T до выходной щели — выходной струей. Обозначение точки x_T на рис. 5 имеет при этом тот же смысл, что и на рис. 2, — точка смены знака поперечной скорости на границе струи.

Для выходной струи зависимости параметров u_m , V_m , G , δ от расстояния до стенок камеры ($R-x$) известны из теории плоских турбулентных струй, схожи с соотношениями (2)–(5) для струи зазора и выписаны в Приложении 1. Баланс газа в струе приводит тогда к следующему уравнению для определения точки x_T , в которой поперечная к струе скорость меняет знак (Приложение 2):

$$\begin{aligned} x_T^2 + x_T x_{\text{Fl}} \left(0.36 \frac{x_{\text{Fl}} a}{b_1} - 1 \right) \\ = 0.36 \left(\frac{x_{\text{Fl}}}{R} \right)^2 \frac{aR}{b_1} - \frac{1}{4} \left(\frac{x_{\text{Fl}}}{R} \right)^2. \end{aligned} \quad (10)$$

При выводе (10) существенно, что значения x_T для анодной (проточной) и катодной (заглушенной) частей камеры различны. Так как трудно представить себе структуру струи, в которой симметричные относительно оси струи области работают одна на ввод газа в струю, а другая на вынос газа наружу, полагалось, что x_T определяется полусуммой значений, рассчитанных для „катодной“ и „анодной“ половинок струи.

Очевидно, что все проведенное выше рассмотрение справедливо лишь при $x_{\text{Fl}} < x_T$, когда структура потоков газа в части струи, прилегающей к анодной половине камеры, идентична структуре катодной части (есть область обратного тока вдоль стенок камеры). Естественно предположить, что ситуация сильной прокачки, когда $x_{\text{Fl}} \rightarrow x_T$ физически соответствует срыву дуги.

Расчет газовых потоков во всем объеме камеры осложняется сочетанием областей с разным характером

течения (турбулентное и вязкое) и ограниченностью размеров камеры. Кроме того, начальный угол вылета струи θ_0 по отношению к оси камеры может, вообще говоря, зависеть от положения кольцевой щели вывода струи.

При этом формально полноценное решение (полученное из единой для всех областей системы уравнений и граничных условий на входе, выходе из камеры и на стенках) не только сложно, но и не дает гарантии достоверности. Это связано с тем, что усредненные турбулентные уравнения содержат множество временных корреляционных функций, значение каждой из которых в конкретной геометрии камеры может быть различным.

Поэтому в данной работе использовались имеющиеся аналитические решения свободной турбулентной струи в приближении пограничного слоя [11,12]. На естественных границах струи эти решения сшивались с вязкими решениями в остальной части камеры.

Положение щели осевого вывода газа из камеры считалось таким, что естественная ось струи (т.е. ось струи в отсутствие прокачки) направлена на щель. При этом, основываясь на экспериментальных данных о типичной ширине щели, мы считали для удобства, что граница, отделяющая струю от анодной (левой на рис. 2, 5) части камеры, образует прямой угол с осью камеры.

Течение газа вне области струи и ее продолжения до стенок камеры рассматривалось как вязкое. Тогда в двумерной задаче система уравнений непрерывности Навье–Стокса сводится к уравнению четвертого порядка на функцию тока Ψ , задаваемую условиями

$$V_y \equiv V = (1/x)(\partial\Psi/\partial x),$$

$$V_x \equiv u = -(1/x)(\partial\Psi/\partial z), \quad (11)$$

и имеет вид уравнения переноса ротора

$$(V\nabla) \text{rot } \mathbf{V} - (\text{rot } \mathbf{V}\nabla) \mathbf{V} = \nu \Delta \text{rot } \mathbf{V}, \quad (12)$$

где $\nu = \eta/\rho$ — кинематическая вязкость газа.

В отсутствие закрутки газа и областей вязкого затухания струи достаточная точность рассмотрения достигается, как известно, и при использовании простого потенциального приближения [10]

$$\Delta\Psi = 0. \quad (13)$$

На стенках камеры функцию тока можно полагать равной нулю, на входе камеры Ψ задается условиями ввода газа. При равномерном по входному фланцу вводе газа зависимость $\Psi(x)$ на входе в камеру определяется лишь прокачкой G_g . Функцию тока на границах турбулентной струи с катодной и анодной областями камеры нетрудно рассчитать с помощью первого из условий (11) по формулам (4) и (23) (Приложение 1) вне некоторой окрестности точки x_T (рис. 5), а в окрестности точки x_T — с помощью простой линейной сшивки (4) и (23) и интегрированием затем по координате x .

В условиях цилиндрической формы камеры соответствующее решение нетрудно построить аналитически разложением в ряд Фурье–Бесселя. Расчет анодной области камеры при этом вообще является тривиальной задачей, так как границы области имеют простейшую цилиндрическую форму (рис. 5). Несколько сложнее обстоит дело с катодной областью, так как ее граница со струей образует с поперечным сечением камеры угол, примерно равный $2 \cdot 2.4a \approx \pi/6$ (таков рассчитанный теоретически и подтвержденный экспериментом угол раскрытия веерной струи зазора [11,12], формула (2)). Для выходной струи угол выхода из камеры (угол φ_2 на рис. 5) связан с углом раскрытия другого струйного течения — плоской струи [11,12]. Однако он, в нашем случае угол φ_2 , определен не вполне четко — точка перехода от струи зазора к струе выхода может соответствовать начальному участку струи выхода. Поэтому граничные условия переносились для простоты в осевую плоскость симметрии (ось x на рис. 5) и выбирались так, чтобы производная потенциала $d\varphi/dl$ вдоль фактической границы, рассчитанная из решения, совпадала с истинной производной по крайней мере в начале струи зазора, на выходе из камеры и в точке x_T .

Вывод фуллеренов из разрядной камеры. Наиболее естественными показателями эффективности производства фуллеренов в дуговой установке с прокачкой газа являются процент фуллеренов α' в сажевом потоке, выносимом из камеры, и относительный выход фуллеренов Γ , который можно определить как отношение потока фуллеренов из камеры F к количеству рождающихся фуллеренов F_0 (рис. 2),

$$\Gamma \equiv \frac{F}{F_0} = \frac{F_0 - F_1 + F' - F_2 + F'_2}{F_0}. \quad (14)$$

Потоки фуллеренов F_1, F_2 , выходящие из струи вдоль стенок камеры в анодную и катодную части камеры, и потоки F'_1, F'_2 , возвращающиеся в струю из камеры (рис. 2), должны находиться из задачи о диффузии тяжелой примеси (фуллеренов) в потоке газа и гибели фуллеренов в условиях ультрафиолетовой „засветки“ фуллеренов и их высаживания на стенки камеры. Очевидно, что такая задача может быть поставлена лишь в очень упрощенном виде. Это связано с тем, что в холодной области камеры вблизи стенок фуллерены агрегируют в кластеры с совершенно другими кинетическими свойствами, а систематические результаты по разрушению фуллеренов ультрафиолетом практически отсутствуют.

В данной работе в задачу диффузии примеси (фуллеренов) в известном поле скоростей газа

$$\text{Div}(n_C \mathbf{V}(x, y) - D \nabla n_C) = -n_C / \tau \quad (15)$$

закладывался коэффициент диффузии сажевых кластеров с характерным размером $\langle r_s \rangle = 3 \cdot 10^{-3}$ см [15]. Способ задания граничных условий к задаче (15) и

характерного времени „засветки“ фуллеренов τ рассмотрен в Приложении 3.

Процент α' очевидным образом получается в ходе решения задачи (15), описывающей фуллерены в составе сажевых частиц, и задачи, аналогичной (15) для описания сажевых частиц, не содержащих фуллеренов (в этом случае правая часть (15) равна нулю).

Результаты расчета двумерного течения газа и выхода фуллеренов из камеры

Для дальнейшего сопоставления расчета с испытаниями реальной трехмерной камеры (где газ выводился через круглое отверстие радиусом $R_{\text{out}} \approx 2.5$ см в боковой стенке камеры [8]) ширина выходного кольцевого отверстия $2b_1$ полагалась равной $2b_1 = 0.5$ см исходя из условия равенства площадей $2b_1 \cdot 2\pi R = \pi R_{\text{out}}^2$.

В качестве параметра, определяющего относительный выход фуллеренов, на рис. 6 принята величина прокачки газа G_g . Видно, что увеличение прокачки ведет к росту Γ . Правые концы кривых, показанных на рис. 6, соответствуют значениям G_g , при которых $x_{\text{Fl}} \rightarrow x_T$. Таким образом, для камеры данного размера оптимальным с точки зрения выхода фуллеренов является максимальная прокачка, при которой дуга еще не срывается.

Зависимость процента фуллеренов $\alpha'(G_g)$ при заданном радиусе камеры очень слабая в полном соответствии с экспериментом.

При заданной G_g Γ почти не зависит от размеров камеры (рис. 7). Левый конец кривой 3 на рис. 7 соответствует $x_{\text{Fl}} \rightarrow x_T$. При пропорциональном росте размеров камеры Γ растет вместе с G_g (рис. 8).

Качественно понять приведенные результаты расчета можно следующим образом. Наряду с определением Γ из решения задачи диффузии, включающей локальное время „засветки“ фуллеренов, Γ можно находить из

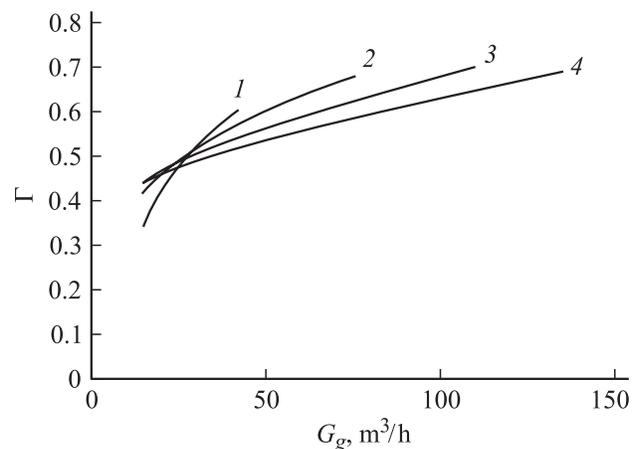


Рис. 6. Зависимость относительного выхода фуллеренов от прокачки газа G_g . Радиус камеры, см: 1 — 10, 2 — 15, 3 — 20, 4 — 25.

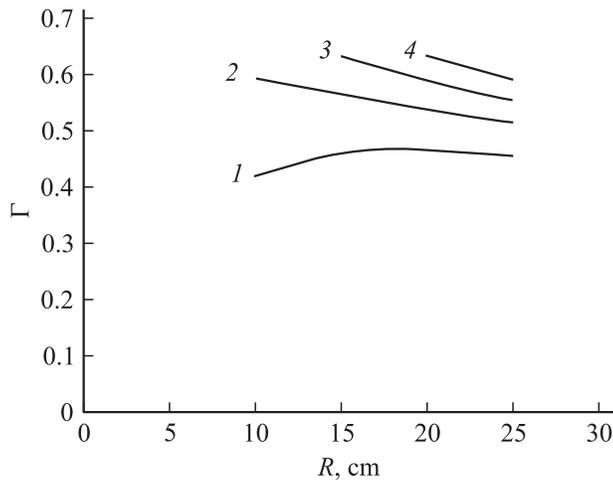


Рис. 7. Зависимость относительного выхода фуллеренов от радиуса камеры при разных уровнях прокачки G_g (m^3/h): 1 — 20, 2 — 40, 3 — 60, 4 — 80.

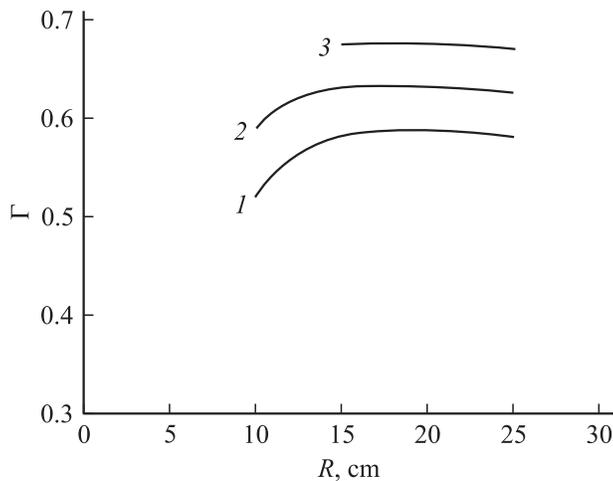


Рис. 8. Зависимость относительного выхода фуллеренов от радиуса камеры при постоянном отношении G_g (m^3/R), cm : 1 — 3, 2 — 4, 3 — 5.

приближенного соотношения

$$\Gamma = \left(\frac{1}{\varepsilon_1} \left(\frac{1}{1-g} + \frac{G_2}{G_1} \right) - 1 - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \frac{G_2}{G_1} \right) \times \left(\frac{1}{\varepsilon_1} \left(\frac{1}{1-g} + \frac{G_2}{G_1} \right) - P_1 - P_2 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \frac{G_2}{G_1} \right)^{-1}, \quad (16)$$

где $P_1 = F'_1/F_1$, $P_2 = F'_2/F_2$ — интегральные вероятности выживания фуллеренов в результате однократного их „прокручивания“ в областях замкнутого течения газа в анодной и катодной частях камеры соответственно; другие параметры в (16) определены следующим образом (рис. 2): G_1/G_2 — отношение газовых потоков,

отраженных внутрь анодной и катодной частей камеры;

$$g \equiv \frac{G_g}{G_1 + G_g}$$

— доля проходящего потока газа в формировании анодной части струи; отношения

$$\varepsilon_1 = \frac{F_1/F}{G_1/G}, \quad \varepsilon_2 = \frac{F_2/F}{G_2/G}$$

характеризуют поведение фуллереновой примеси в потоке газа вблизи стенок камеры в момент разделения этого потока $G = G_1 + G_g$ на обратный поток вдоль стенок и поток, выходящий из камеры.

Соотношение (16) следует из баланса газа, баланса фуллеренов, и определения параметров ε_1 , ε_2 , g . В отсутствии катодной части камеры и в предположении $\varepsilon = 1$ оно приобретает совсем простой вид

$$\Gamma = \frac{g}{1 - P \cdot (1 - g)}$$

— сумма бесконечной геометрической прогрессии, каждый член которой есть вероятность выживания фуллеренов в результате еще одного их прокручивания в вязком замкнутом течении газа.

В геометрии настоящей работы, т.е. случае камеры с „заглушенной“ катодной частью, и в предположении $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 1$ из (16) следует, что

$$\Gamma = g \left(1 - P_1(1-g) + \frac{G_2}{G_1} (1 - P_2)(1-g) \right)^{-1}. \quad (17)$$

Если струя бьет из зазора под прямым углом, естественно считать, что $G_1 + G_g \approx G_2$, и (17) еще более упрощается

$$\Gamma = g (2 - P_2 - P_1 \cdot (1 - g))^{-1}, \quad (18)$$

где $g \approx x_{\text{Fl}}/x_T$, а x_T определяется из (10).

Вероятности P_1 , P_2 можно оценить по времени „засветки“ и скорости осаждения фуллеренов (и сажевых частиц) на стенки камеры

$$P = 1 - (L/\tau V) \cdot \chi(1 - L/\tau V) - (L/\tau_{\text{diff}} V) \cdot \chi(1 - L/\tau_{\text{diff}} V),$$

где τ_{diff} — характерное время диффузии частиц поперек линий тока газа, $\chi(q) = 1$ при $q > 0$ и $\chi(q) = 0$ при $q < 0$.

Основываясь лишь на (17), (18), нетрудно „увидеть“ качественно все полученные выше результаты. Из (10) следует, что для камеры заданного размера зависимость $g(G_g)$ при большой прокачке близка к корневой. Однако одновременно с ростом G_g уменьшаются размер зоны замкнутого течения газа в анодной части камеры и „засветка“ фуллеренов, поэтому вероятность P_1 выживания фуллеренов в (18) нарастает и зависимость $\Gamma(G_g)$ на рис. 6 более сильная, чем корневая.

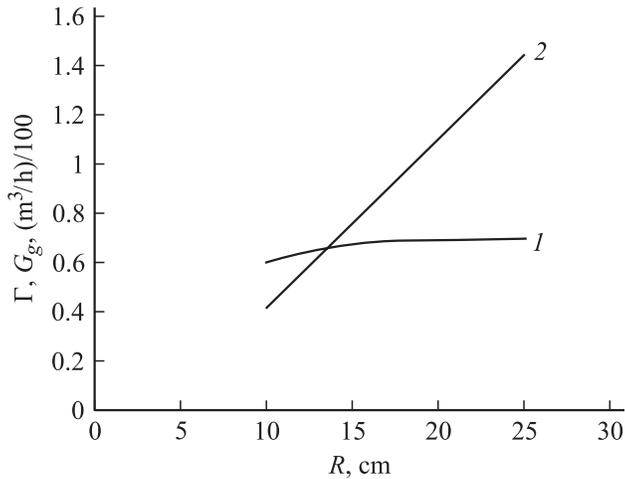


Рис. 9. Максимальный уровень выхода фуллеренов, возможный при данном радиусе камеры (1), и необходимая для этого прокачка (2).

При постоянной прокачке (рис. 7) увеличение размера камеры приводит к отдалению области „засветки“ фуллеренов от области дуги, но этот эффект компенсируется увеличением размеров области замкнутого течения газа и количества втягиваемых туда фуллеренов. Чтобы повысить выход фуллеренов, необходимо увеличивать прокачку.

На рис. 9 построена зависимость максимального выхода фуллеренов, возможного в камере данного размера (т.е. выхода фуллеренов при прокачке на пороге срыва дуги) от радиуса камеры R . Видно, что в камере с $R = 30$ см можно получить на выходе примерно на 20–30% больше фуллеренов, чем при $R = 10$ см, но для этого необходимо увеличить прокачку в 4(!) раза. Очевидно, что изготовление газодувки соответствующей мощности, не говоря уже о сложности изготовления большой камеры, ведет к неоправданному удорожанию установки.

Технически оптимальным вариантом представляется поэтому камера небольшого радиуса, работающая при прокачке газа, близкой к пороговой.

Возможные факторы увеличения выхода фуллеренов в рамках двумерной геометрии задачи

В силу того что двумерная постановка задачи является простейшей, представляет интерес количественный расчет иных геометрий, в которых могли бы проявиться возможные факторы увеличения выхода фуллеренов, в первую очередь камеры с тангенциальной подачей и выводом газа. В такой камере можно предположить постоянный дополнительный вынос тяжелой компоненты (фуллеренов) по отношению к выводимому из камеры газовому потоку за счет центробежной сепарации компонент.

Еще до проведения расчетов можно сказать, что в случае закрученного и незакрученного потоков газа должна наблюдаться сходная картина пространственных областей с точки зрения поведения линий тока газа. В обоих случаях есть области проходящих линий тока и области замкнутого движения газа (рис. 2, 5). Однако веерная турбулентная струя очевидным образом превращается теперь в закрученную веерную струю. Закрутка струи осуществляется двояко: за счет тангенциального вывода потока газа из камеры (и связанного с ним турбулентным переносом ротора вверх по струе) и за счет вязкого переноса ротора от входного сечения камеры через проточную часть камеры. Очевидно, первое воздействие проявляется гораздо сильнее. Если считать для определенности, что выход потока газа осуществляется через систему патрубков с размерами $h, l \ll R$ (рис. 10), то момент количества движения, сохраняющийся вверх по струе [10], составляет примерно

$$M = \rho \frac{G_g^2 R}{\pi h \sqrt{2lR}} \quad (19)$$

и растет квадратично с увеличением прокачки.

Конкретное воздействие центробежного механизма может проявляться в виде следующих двух эффектов: 1) центробежное смещение границы проточной и областей замкнутого течения газа к стенкам камеры, за счет этого относительный размер области замкнутого движения и связанный с ним захват образовавшихся фуллеренов обратно в камеру могли бы уменьшиться; 2) дополнительный вынос фуллеренов из камеры в выходную щель при развороте части потока газа вдоль стенок.

Первый эффект может быть оценен из поперечного уравнения движения газа в струе в цилиндрической системе координат, адекватной веерной струе [10],

$$u \frac{\partial w}{\partial x} + V \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{uw}{x} = -\frac{\partial P}{\partial z} + \nu \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \quad (20)$$

(в турбулентном случае сдвиговая вязкость ν меняется на турбулентную вязкость ν_T , определенную тем или

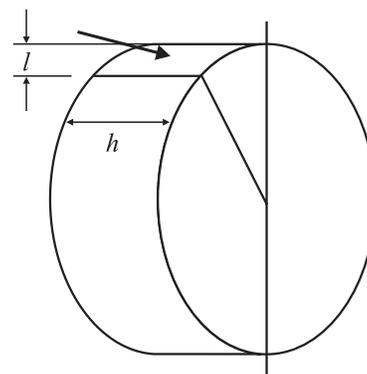


Рис. 10. Выход потока газа из камеры через систему патрубков с размерами $h, l \ll R$.

иным эмпирическим способом). В приближении пограничного слоя из (20) следует, что $P = \text{const}$.

Таким образом, в отличие от аналогичного уравнения осесимметричной струи

$$-w^2/y = -\partial P/\partial y + \nu(\partial^2 V/\partial y^2) \quad (21)$$

в сферической системе координат [11] (координата y показана на рис. 1) скорость V в (20) „не чувствует“ вращения. Соответственно понижения давления в центре струи не возникает (вернее, оно оказывается малой более высокого порядка, чем в осесимметричном случае). Не возникает и относительно медленно спадающей поправки к поперечной скорости порядка $1/x^2$. Что касается поправки порядка $1/x^3$, то, как показано в Приложении 4, она локализована в центральной части струи и не ощущается на ее границе. Таким образом, вращение не влияет на поперечную к струе скорость газа на границе струи.

Второй эффект — центробежная сепарация тяжелой компоненты в области выноса газа может быть оценен из уравнения диффузии примеси относительно потока газа, записанного в виде $D\Delta n_C = \text{Div}(n_C \mathbf{V})$ (уравнение (15) без правой части).

В отсутствии зависимости от угла вид этого уравнения в закрученном и незакрученном случаях идентичен, так как угловая скорость выпадает. Следовательно, перенос тяжелой компоненты в струе также не чувствует закрутки газа.

Таким образом, тангенциальная закрутка газа не дает преимуществ с точки зрения производства фуллеренов. Другое возможное изменение геометрии камеры, связанное с двухсторонней подачей газа в камеру (как через анодную, так и катодную часть), а также переход к трехмерной геометрии будут рассмотрены нами в следующей работе. Необходимость рассмотрения трехмерной задачи связана с тем, что наиболее простой с технической точки зрения вариант вывода газа из камеры — через отверстие в боковой стенке. Основываясь на приведенных выше результатах расчета, можно показать, что такой вариант может привести лишь к уменьшению выхода фуллеренов. Вопрос состоит лишь в том, насколько значительно это уменьшение.

Выводы

1. Принципиальную роль в формировании газодинамической картины в камере играет турбулентная веерная струя, формируемая истечением углерода из газоразрядного зазора.

2. При умеренной величине прокачки газа в направлении от анода к катоду в анодной (прокачной) части камеры формируется характерная структура потоков газа с обратным током газа вдоль стенок камеры.

3. В широком диапазоне скоростей прокачки доля выносимых из камеры фуллеренов Γ (по отношению к количеству произведенных фуллеренов) растет с ростом

прокачки газа G_g . Однако для каждого размера камеры существует величина прокачки, приводящая к срыву дуги.

4. Пороговая прокачка резко растет с ростом радиуса камеры, однако доля выносимых фуллеренов растет при этом гораздо медленнее, поэтому технически оптимальным вариантом представляется камера небольшого радиуса, работающая при прокачке, близкой к пороговой.

5. Переход к камере с симметричной тангенциальной закруткой газа на входе и выходе из камеры не приводит к существенному увеличению относительного выхода фуллеренов. Структура газодинамической картины в камере принципиально не меняется, лишь закручиваясь как единое целое.

Приложение 1

Зависимости параметров струи от расстояния до стенок камеры

Формулы для внутреннего осесимметричного истечения струи из веерного источника известны и даны в [10]. Однако в силу условия $h \ll R$ и того, что сама рассматриваемая область не превышает (как показал дальнейший расчет) половины радиуса камеры, можно использовать известные результаты для основного участка плоской струи с начальной скоростью V' и начальной шириной $2b_1 = h$ [11,12]

$$u_m = V' \cdot 1.2 \sqrt{b_1/ay}, \quad (22)$$

$$V_m = V' \cdot 0.6a \sqrt{b_1/ay}, \quad (23)$$

где y — расстояние до источника струи.

Накачка газа составляет в расчете на единицу длины щели

$$G' = 2.4 \cdot V' \sqrt{ab_1y}. \quad (24)$$

Приложение 2

Определение положения точки смены знака поперечной скорости на границе струи

Применительно к рассматриваемой задаче поток газа в камеру из формируемой на выходе камеры струи составляет в расчете на полную длину щели $2\pi R$ величину

$$2.4 \cdot V' \sqrt{ab_1(R - x_T)} \cdot 2\pi R.$$

Тогда баланс газа в анодной части камеры, учитывающий проточную часть струи с радиусом x_{Fl} и область питания зоны замкнутого течения газа у стенок камеры шириной $R - x_T$, имеет вид

$$2\pi n(x_T - x_{\text{Fl}}) = \frac{1}{2} 2.4 \cdot V' \cdot 2\pi R \sqrt{ab_1(R - x_T)},$$

где V' — скорость истечения газа из кольцевой щели камеры, x_{Fl} определяется сохранением потока газа в камере

$$2\pi n x_{\text{Fl}} = G_g = 2\pi R \cdot 2b_1 V'.$$

Отсюда x_T , рассчитанный в анодной (прокачной) части камеры, должен определяться из квадратного уравнения

$$x_T - x_{\text{FI}} = 0.6 x_{\text{FI}} \sqrt{a(R - x_T)/b_1}.$$

Легко показать, что для катодной половины камеры

$$x_T = 0.6 x_{\text{FI}} \sqrt{a(R - x_T)/b_1}.$$

Взяв полусумму этих значений, легко получить (10).

Существенно, что в ходе решения мы использовали формулы (5) и (24) для скорости накачки газа в струю, приближенно справедливые и на начальном участке струи. Если бы мы пытались использовать соотношения типа (2) для геометрической формы струи, верные лишь на основном ее участке, положение точки x_T было бы определено раз и навсегда геометрическим соотношением $2.4ax_T = 2.4a(R - x_T)$ при любой прокачке газа и вся содержательная информация была бы потеряна.

Приложение 3

Граничные условия к уравнению диффузии примеси на границе струи и задание скорости гибели фуллеренов в результате „засветки“

1) Очевидно, что задача о диффузии фуллеренов из области их рождения $x \sim x_1$ должна ставиться при $x_1 < x < R$ в пределах всей камеры. Однако при этом появляется дополнительная сложность в задании турбулентного коэффициента диффузии фуллеренов в пределах струи. Поэтому, учитывая линейный характер задачи и естественное граничное условие $n_C = 0$ на стенках камеры (условие „черной стенки“), можно пытаться задавать $n_C(x)$ на границе струи в модельном виде

$$n_C = n_C(x_1) \frac{x_1}{x} \left(\frac{R - x}{R - x_1} \right)^{\Pi}, \quad \Pi > 1.$$

Потоки F_1, F_2, F'_1, F'_2 в (14) определяются как производные — $D \cdot \partial n / \partial x$ на внешних границах струи.

2) Результаты, касающиеся гибели фуллеренов под воздействием ультрафиолетового излучения, весьма противоречивы. Так, в отличие от [14] эксперименты по хранению сажи на свету и в темноте [3] не выявили существенного влияния излучения по крайней мере на уровне яркости дневного фона (до 1 cD/cm^2). В любом случае, однако, верхнюю оценку влияния излучения можно сделать следующим образом. Известно, что в оптимальных условиях получения фуллеренов в непрокачной камере их процент не превышает 10–12. Если предположить, что влияние „засветки“ губительно для фуллеренов, столь высокий их процент на стенках возможен лишь в том случае, если за характерное время „засветки“ τ осевшие на стенки фуллерены заносятся по

крайней мере одним монослоем сажевых частиц. Такая оценка дает

$$\tau = \frac{2\pi RH}{dm/dt} \rho_s \langle r_s \rangle,$$

где H — характерная ширина сажевого слоя на стенках камеры; dm/dt — количество сажи, оседающее в пределах этого слоя в единицу времени; ρ_s — плотность сажи.

Зависимость времени гибели фуллеренов от расстояния до разрядного зазора можно оценить из условия сохранения потока излучения внутри всеерного конуса, задаваемого геометрией зазора

$$1/\tau = (r_{UV}^2/r^2) \cdot (1/\tau_{UV}),$$

где отношение реперных значений r_{UV}^2/τ_{UV} зависит лишь от выбранного режима горения дуги.

Приложение 4

Вращательная поправка к поперечной скорости вверной струи, связанная с закруткой

Как видно из (20), поперечная разность давлений между осью струи и ее границей никак не связана с закруткой и должна полагаться равной нулю (как и в отсутствии закрутки). Следовательно, система уравнений движения и непрерывности не отличается от системы, рассмотренной в [10],

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + V \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{w^2}{x} = v \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}, \quad (25)$$

$$u \frac{\partial w}{\partial x} + V \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{uw}{x} = v \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}, \quad (26)$$

скорости u, V выражаются через функцию тока Ψ соотношением (11).

Решение ищется в [10] в виде

$$\Psi = Ax + \frac{a_1}{x} \dots, \quad w = \frac{b_2}{x^2} + \frac{b_4}{x^4} \dots$$

В нулевом приближении коэффициент A , полученный в [10], имеет вид

$$A = \alpha \text{th} \frac{\alpha \Lambda}{2v},$$

где $\Lambda = y/x$,

$$b_2 = C/\text{ch}^2 \frac{\alpha \Lambda}{2v}.$$

Следующее приближение, как нетрудно получить из (26), определится из уравнения

$$a_1 A'' - a_1' A - 4a_1' A' - b_2^2 = v \cdot a_1^{(3)}. \quad (27)$$

Так как нас интересует лишь скорость на границе струи, где $\alpha \Lambda / 2v \gg 1$, поправку a_1 можно искать в виде разложения

$$a_1 = p + m \exp\left(-\frac{\alpha \Lambda}{2v}\right) + n \exp\left(-\frac{\alpha \Lambda}{2v}\right), \quad (28)$$

аналогичного асимптотике функции A . Подставляя (28) в (27), получаем

$$a_1 = p \left(1 - \exp\left(-\frac{\alpha\Lambda}{2\nu}\right) \right) + \frac{4C^2\nu^2}{\alpha^3} \exp\left(-\frac{\alpha\Lambda}{\nu}\right). \quad (29)$$

Первый член разложения в (29) никак не связан с закруткой. Второй член пропорционален моменту количества движения струи, однако локализован в ее осевой части и никак не проявляется на границе струи.

Список литературы

- [1] *Kratschmar W., Lalb L.D., Fostiroupolos K., Huffman D.R.* // Nature. 1990. Vol. 347. P. 354–360.
- [2] *Афанасьев Д.В., Богданов А.А., Дюжнев Г.А., Кругликов А.А.* // ЖТФ. 1994. Вып. 10. С. 76–84.
- [3] *Афанасьев Д.В., Богданов А.А., Блинов И.О., Дюжнев Г.А.* // ЖТФ. 1997. Вып. 2. С. 125–130.
- [4] *Churilov G., Fedorov A., Taranko V. et al.* // Carbon. 2003. Vol. 41. N 1. P. 173–178.
- [5] *Churilov G., Novikov P., Taranko V. et al.* // Carbon. 2002. Vol. 40. N 6. P. 891–896.
- [6] *Афанасьев Д.В., Дюжнев Г.А., Каратаев В.И.* // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 5. С. 35–40.
- [7] *Алексеев Н.И., Дюжнев Г.А.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 11. С. 000.
- [8] *Dyuzhev G.A., Basargin I.V., Filippov V.M., Alekseyev N.I. et al.* Int. Appl. Publ. Under PCT. WO 02/096800. PCT/RU 02/00083.
- [9] *Алексеев Н.И., Шибанте Ф., Дюжнев Г.А.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 6. С. 122–130.
- [10] *Лойцянский Л.Г.* // Труды ЛПИ. 1953. № 5. С. 5–14.
- [11] *Абрамович Г.Н.* Теория турбулентных струй. М.: Наука, 1984. 717 с.
- [12] *Гиневский А.С.* Теория турбулентных струй и следов. М.: Машиностроение, 1969. 299 с.
- [13] *Дюжнев Г.А., Каратаев В.И.* // ФТТ. 1995. Т. 36. Вып. 9. С. 2795–2799.
- [14] *Taylor R., Parsons J.P., Avent A.G. et al.* // Nature. 1991. Vol. 351. P. 271.
- [15] *Дюжнев Г.А., Ойченко В.М., Фурсей Г.Г. и др.* // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 11. С. 118–122.