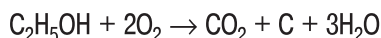


ГАЗОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В УСТАНОВКЕ CVDomna МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ОБЪЕМОВ

Установка CVDomna предназначена для получения различных видов наноструктурированного углерода (нанотрубок, нановолокон, графитовой сажи) основанным на разложении газообразного источника углерода методом каталитического пиролиза углеродсодержащей парогазовой смеси на подложках и сложных структурах. Синтез углеродных нанотрубок (УНТ) происходит по принципу нуклеации углерода на поверхности капли катализатора. Нанотрубки образуются только при строго соблюдаемых параметрах процесса, причем управлять диаметром УНТ можно, меняя размер частиц катализатора.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ЭТАНОЛА.

Парогазовая смесь (ПГС) этанола с воздухом, попадая в камеру, окисляется до монооксида углерода, который, в свою очередь, разлагается на катализаторе с образованием углерода:



Частицы катализатора адсорбируют и растворяют в себе углерод до достижения равновесия "раствор углерода в катализаторе" – "квазижидкий адсорбат углерода". Частица катализатора, в которой растворяется углерод, плавает в капле адсорбата углерода. При охлаждении растворенный в частице углерод "выходит" из нее в адсорбат, а поскольку количество сорбционных мест конечно, углерод десорбируется с капли. Двигаясь по поверхности, капля оставляет за собой десорбированный углерод в виде углеродного нановолокна.

ОЦЕНКА ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ УСТАНОВКИ.

В зависимости от катализаторов и планируемых результатов параметры рабочих точек получения УНТ различны.

Рабочие точки характеризуется следующими параметрами:

- Температурой реактора;
- Давлением ПГС в реакторе;

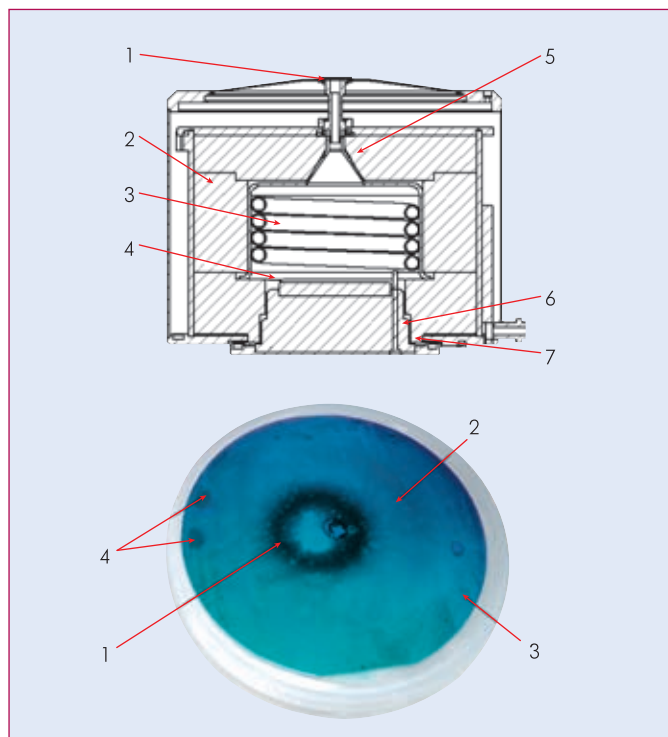


Рис. 1 1 – клапан подачи ПГС; 2 – футеровка; 3 – муфель; 4 – подложка; 5 – кварцевый стакан; 6 – термопара; 7 – датчик давления, отверстие откачки насоса. б. Кремниевая пластина с выращенными УНТ

- с) Временем напуска ПГС;
- д) Объемным соотношением в ПГС кислорода и спирта;
- е) Скоростью откачки реактора.

При получении УНТ-материала параметры рабочей точки задаются так, чтобы находящееся в камере в единицу времени количество углерода, с одной стороны, обеспечивало непрерывный рост трубок, с другой стороны, не было бы излишним (иначе возрастает концентрация аморфного углерода).

Необходимое количество углерода в камере получается при различных параметрах рабочей точки, установив которые можно задать форму и интенсивность потока. Схема установки представлена на рис.1 а. Влияние этого фактора проиллюстрировано фотографией (рис.1. б) пластины после реакции:

Анализ фотографии позволяет сделать следующие выводы:

а) Неоднородности обусловлены неровностями в пленке, сформированными для измерения ее толщины; высокая плотность нагара на них может быть объяснена большим обтеканием этого участка по сравнению с остальной пленкой, а также энергетическим краевым эффектом, подробно описанным ниже.

б) Возникновение внутреннего кольца 1 обусловлено основным потоком, достаточным для насыщения пленки углеродом (область насыщенного потока)

в) Среднее кольцо 2 формируется реакционно-способным потоком, плотность которого меньше плотности потока над кольцом 1.

г) Краевое кольцо 3 создается завихрением потока у стенок камеры.

д) Пятна нагара 4 обусловлены положением клапана откачки и являются следствием завихрения потока на этом участке.

е) Отсутствие нагара в центре обусловлено высокой скоростью потока ПГС и, как следствие, недостаточным его прогревом и малой реакционной способности в этой зоне.

В результате, неоднородности потока и завихрения оказывают значительное влияние на параметры получаемого вещества.

РАСЧЕТ ГАЗОДИНАМИКИ ПОТОКА ПАРОГАЗОВОЙ СМЕСИ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ОБЪЕМОВ

Картина векторов скоростей и завихрений потоков получена при помощи компьютерного моделирования. Такой подход позволяет достаточно точно определить допустимые границы параметров рабочей точки, и, как следствие, избежать завихрений и добиться равномерного потока.

Движение и теплообмен текучей среды моделируются с помощью уравнений Навье-Стокса, описывающих в нестационарной постановке законы сохранения в ней массы, импульса и энергии.

В рамках подхода Эйлера в декартовой системе координат, вращающейся с угловой скоростью Ω вокруг оси, прохо-

дящей через ее начало система уравнений нестационарного пространственного течения имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k) = 0$$

$$\frac{\partial (\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_i u_k - \tau_{ik}) + \frac{\partial P}{\partial x_i} = S_i$$

$$\frac{\partial (\rho E)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} ((\rho E + P)u_k + q_k - \tau_{ik} u_i) = S_k u_k + Q_H$$

где t – время, u – скорость текучей среды, ρ – ее плотность, P – давление текучей среды, S_i – внешние массовые силы, действующие на единичную массу такой среды; E – полная энергия единичной массы такой среды, Q_H – тепло, выделяемое тепловым источником в единичном объеме текучей среды, τ_{ik} – тензор вязких сдвиговых напряжений, q_i – диффузионный тепловой поток (нижние индексы означают суммирование по трем координатным направлениям).

Для сжимаемых текучих сред используется уравнение состояния:

$$p = p(P, T, y)$$

где $y = (y_1, \dots, y_N)$ – вектор концентраций компонентов текучей среды. Для газов используется уравнение состояния идеального газа $p = P/(RT)$, где R – газовая постоянная моделируемого газа, которая для смеси газов определяется как

$$R = R_{\text{унив}} \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{M_i}$$

где M_i – молекулярная масса i -того компонента смеси.

Поскольку используемые в модели системы дифференциальных и интегральных уравнений обычно не имеют аналитического решения, они приводятся к дискретному виду и решаются на некоторой расчетной сетке. Решение математической задачи зависит от того, как дискретизированы уравнения и от способа их решения. Результат тем точнее, чем лучше расчетная сетка разрешает области нелинейного поведения решений уравнений, что достигается использованием в этих областях более мелкой расчетной сетки.

Рассматривая разработанные методы решения диффе-



Рис.2 Траектории потока

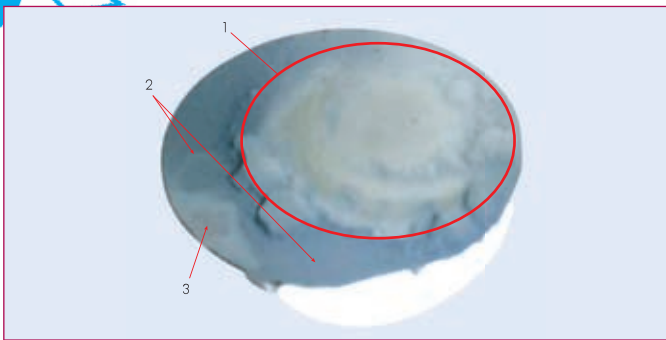


Рис.3 1 – тонкая пленка нанотрубок; 2 – нагар; 3 – неоднородность, обусловленная положением клапана откачки

ренциальных и интегральных уравнений движения и теплообмена текучей среды, можно выделить три основных подхода к решению этих уравнений:

1) Метод конечных разностей для решения дифференциальных уравнений, являющийся, по существу, прямым следствием определения производной в используемой системе координат на соответствующей ей координатной расчетной сетке.

2) Метод конечных элементов для решения интегро-дифференциальных уравнений напряженно-деформированного состояния твердых материалов в задачах структурной механики. Основная его особенность – дискретизация пространства разбиением на неправильные многогранники, представление решения в этих многогранниках набором интерполяционных функций и использованием метода Галеркина для нахождения такого решения.

3) Метод конечных объемов, имеющий следующие особенности:

а) Используется произвольная расчетная сетка, не обязательно связанная с системой координат и фиксированная, решение может быть дискретизировано по узлам расчетной сетки и по ее ячейкам.

б) Для нахождения решения используется дискретизация записанных в интегральной форме законов сохранения массы, импульса и энергии текучей среды и поверхности контрольного объема, в качестве которого выбирается либо поверхность, натянутая на узлы расчетной сетки, лежащие по соседству с рассматриваемым узлом, либо поверхность рассматриваемой ячейки расчетной сетки.

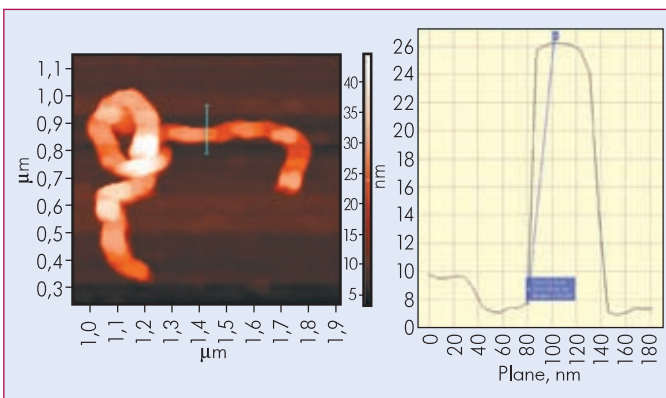


Рис.4 Материал с целостной пленки из центра подложки

Видно, что метод конечных объемов является частным, более простым, а, следовательно, более быстродействующим случаем, метода конечных элементов, а схемы метода конечных разностей – частные случаи метода конечных объемов по регулярной расчетной сетке, связанной с используемой системой координат.

В первом приближении радиационный теплообмен внутри установки не учитывался, но в качестве начального условия взята температура, при которой в печь поступает ПГС. Граничными условиями были выставлены объемный расход поступающего вещества и производительность насоса. Параметры разбиения расчетной сетки выбирались относительно минимального диаметра трубок подачи и откачки вещества. Учитывалась также возможная турбулентность потока и возникающие завихрения.

В результате для стандартного технологического процесса [2] получена следующая картина распределения потока (рис.2).

Результаты хорошо согласуются с распределением вещества, представленным на Рис 1. б. С помощью расчета получена важная составляющая анализа оптимизации системы: скорость потока внутри реактора, равная примерно 5 мм/с, средняя турбулентность – 30%.

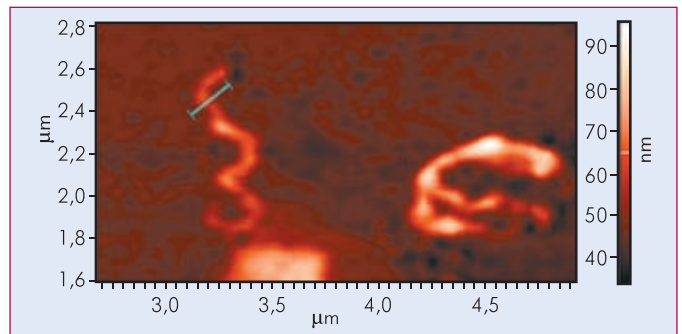


Рис.5 Материал с края подложки

СТРУКТУРНЫЕ РАЗЛИЧИЯ НАНОТРУБНОГО ВЕЩЕСТВА В ЛОКАЛЬНЫХ УЧАСТКАХ ПОДЛОЖКИ

Как видно на рис.2, различные области подложки подвергаются различной степени воздействия потока ПГС, что приводит к ее температурному градиенту. Температурный градиент, в свою очередь, влияет на растворимость углерода в катализаторе, а значит, теоретически, в локальных областях материал может быть различным по структуре и составу.

Эти предположения подтверждены экспериментом. Проведен стандартный для данной установки технологический процесс, в результате которого сформированы две отчетливо различимые области: тонкая пленка нанотрубок, имеющая плохую адсорбцию по отношению к кремнию (рис.3), и нагар, имеющий более плотную структуру с хорошей адсорбционной способностью к кремнию.

Ниже приведены изображения соответствующего материала, полученные методами атомно-силовой микроскопии

(АСМ) на Solver P-47 (NT-MDT) (рис.4, 5):

Широкая выборка АСМ-исследований показала, что материал из центральной области подложки содержит нанотрубки с большей длиной и диаметром чем материал с ее края. Данный факт, по-видимому, связан с поверхностной диффузией катализатора, приводящей к укрупнению его частиц, причем сбегаются частицы катализатора преимущественно в центр, где образец максимально взаимодействует с потоком этанола и, следовательно, охлаждается. 