

МЕХАНИКА

MECHANICS

Научная статья

УДК 537.525.5

doi: 10.17223/19988621/85/4

Исследование струи, возникающей при распылении электродов в дуговом разряде при различных токах разряда

**Владимир Андреевич Андриющенко¹, Евгений Викторович Бойко²,
Салават Зинфирович Сахапов³, Михаил Сергеевич Скирда⁴,
Дмитрий Владимирович Смовж⁵**

*^{1, 2, 3, 4, 5} Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, Россия*

¹ vladimir.andryushchenko@gmail.com

² renboyko@gmail.com

³ sakhapov@gmail.com

⁴ lab42_04@itp.nsc.ru

⁵ dsmovzh@gmail.com

Аннотация. Работа посвящена экспериментальным и теоретическим исследованиям распыления электродов в дуговом разряде. При моделировании формирующейся струи учитываются процессы в плазме дуги, распространение струи, перенос частиц струй и их ионизация. Экспериментально установлено, что увеличение тока разряда приводит к увеличению концентрации фуллеренов и графитовых структур в саже. На основе данных моделирования показано, что данный эффект обусловлен более длительным временем пребывания растущих частиц углерода в высокотемпературной зоне (1 000–2 800 К).

Ключевые слова: дуговой разряд, напыление, графитовые структуры, углеродные материалы

Благодарности: Работы по изготовлению дуговой разрядной установки, синтезу материалов, измерениям ТГА, ПЭМ, РФА и численные расчеты поддержаны РНФ, проект № 18-19-00213П. Оптические измерения проводились при поддержке бюджетного проекта ИТ СО РАН № 122022800487-2. Авторы благодарят ЦКП ВТАН НГУ за проведение измерений на научном оборудовании.

Для цитирования: Андриющенко В.А., Бойко Е.В., Сахапов С.З., Скирда М.С., Смовж Д.В. Исследование струи, возникающей при распылении электродов в дуговом разряде при различных токах разряда // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2023. № 85. С. 43–57. doi: 10.17223/19988621/85/4

Original article

A study of jet formation during the sputtering of electrodes in an arc discharge for the different currents

Vladimir A. Andryushchenko¹, Evgeniy V. Boyko², Salavat Z. Sakhapov³,
Mikhail S. Skirda⁴, Dmitriy V. Smovzh⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Kutateladze Institute of Thermophysics of the Siberian Branch of RAS,
Novosibirsk, Russian Federation

¹ vladimir.andryushchenko@gmail.com

² renboyko@gmail.com

³ sakhapov@gmail.com

⁴ lab42_04@itp.nsc.ru

⁵ dsmovzh@gmail.com

Abstract. This work is devoted to experimental and theoretical studies of the sputtering of electrodes in an arc discharge. The temperature distribution in the working chamber during arc discharge is analyzed depending on the discharge current. On the basis of experimental data on the anode sublimation and interelectrode distance, a fan jet is simulated, which is generated during the anode sputtering in an arc discharge. The calculation is carried out using the model describing the processes occurring in the arc plasma, jet propagation, transport of particles by the jet and their ionization. The numerical simulation results for the radial temperature distribution are consistent with the experimental data. The experiments show that an increase in the discharge current leads to an increase in the concentration of fullerenes and graphite structures in the soot. Based on the simulation data, it is shown that this effect is a result of the longer residence time of growing carbon particles in a high-temperature zone (1000-2800 K) at high arc discharge currents.

Keywords: arc discharge, sputtering, graphite structures, carbon materials

Acknowledgments: Manufacturing of an arc discharge installation, the synthesis of materials, the measurements by TGA, TEM, XRF, and the numerical modeling were supported by the Russian Science Foundation (project No. 18-19-00213П). Optical measurements were carried out with the support of the budget project IT SB RAS (No. 122022800487-2). The authors acknowledge the Core Facilities VTAN at NSU for the usage of experimental equipment.

For citation: Andryushchenko, V.A., Boyko, E.V., Sakhapov, S.Z., Skirda, M.S., Smovzh, D.V. (2023) A study of jet formation during the sputtering of electrodes in an arc discharge for the different currents. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 85. pp. 43–57. doi: 10.17223/19988621/85/4

Введение

Электродуговой разряд является одним из самых простых и дешевых способов получения наноматериалов [1, 2]. Применение электродугового разряда для синтеза материалов можно разделить на две основные группы. Первая – синтез углеродных наноматериалов: фуллеренов, нанотрубок, графена. Данное направление популярно среди исследователей благодаря широким перспективам применения

углеродных наноматериалов. Экспериментальные исследования в данном направлении сосредоточены на определении оптимальных параметров синтеза, а также поиске наиболее активных каталитических комплексов для роста углеродных наноструктур. Вторая группа – синтез металлических наночастиц при распылении композитных металл-углеродных электродов. Здесь интерес исследователей сосредоточен на синтезе наночастиц металлов и сплавов контролируемого состава, имеющих узкую функцию распределения по размерам [3, 4].

Для понимания механизмов процессов, происходящих при дуговом разряде, а также определения возможностей управления этими процессами экспериментальные исследования должны дополняться соответствующими теоретическими и численными моделями. Существует ряд статей, посвященных моделированию дуговых разрядов для синтеза углеродных материалов [5]. Были представлены модели с катодным распылением [6] или модели для плазмы разрядного промежутка [7]. Одномерная модель (в аксиальном направлении) синтеза углеродных нанотрубок в анодном дуговом разряде представлена в [8]. Однако, как указано в обзорной статье [5], до сих пор нет детальной модели для установления соотношения между параметрами разряда и синтеза углеродных нанотрубок.

Сегодня существует лишь несколько теоретических моделей, посвященных синтезу наночастиц при распылении материала анода. Стоит упомянуть ряд работ Дюжева и Алексеева, где представлена одномерная модель дугового разряда с испаряющимся графитовым анодом [9] или рассматривалась термодинамика образования капель расплава углерода в металлическом катализаторе [10, 11]. Отметим разработанную недавно самосогласованную интегральную модель дугового разряда с распыляемым анодом [12]. В ней учитывается связь между параметрами плазмы разряда и электродными процессами, непрерывность тока на электродах, тепловой режим электродов и скорость эрозии анода. Кроме того, стоит отметить наиболее полную, на наш взгляд, разработанную двумерную модель анодного дугового разряда, которая учитывает абляцию материалов анода, состоящего из частиц углерода и металлических частиц, и газодинамику потоков нейтральных и заряженных частиц в разрядной камере [13]. Однако, несмотря на широкую экспериментальную апробацию графитовой дуги, теоретические представления о механизмах конденсации несут модельный характер и недостаточны для описания процесса в целом.

Представляемая работа посвящена экспериментальным и теоретическим исследованиям процессов распыления различных материалов в углеродной дуге. Непосредственно исследовалось распределение температуры в рабочей камере при горении дугового разряда в зависимости от тока разряда. При соответствующих условиях проводилось моделирование веерной струи, формирующейся при распылении графитового анода в дуговом разряде. Расчет проводился на основе модификации модели [13]. Данные эксперимента и моделирования сопоставлялись. Достигнуто хорошее согласование. При моделировании также вычислялось время пребывания углеродных частиц в различных температурных диапазонах, что позволило объяснить состав синтезируемых структур.

Экспериментальная установка

Экспериментальная установка представляла собой цилиндрическую вакуумную камеру (рис. 1). Камера предварительно откачивалась до давления 10^{-2} торр,

а затем заполнялась рабочим газом (гелием) до давления 25 торр. Дуговой разряд зажигался между двумя соосными графитовыми электродами диаметром 8 мм. Заземленный нераспыляемый стационарный электрод (см. рис. 1, 1), прикрепленный к корпусу камеры, играл роль катода. Положительное напряжение прикладывалось источником постоянного тока через подвижный вакуумный ввод 2 к графитовому электроду 3, который распылялся в процессе экспериментов. Напряжение разряда составляло 20 В и поддерживалось путем контроля межэлектродного расстояния, в свою очередь, ток разряда, поддерживаемый источником, варьировал в экспериментах и был равен 80, 100 и 120 А.

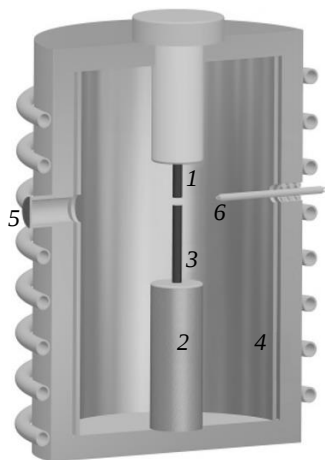


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 – графитовый катод; 2 – сильфонный блок перемещения; 3 – распыляемый анод; 4 – охлаждаемый экран для сбора сажи; 5 – кварцевое окно; 6 – подвижный термодатчик

Fig. 1. Experimental setup: 1, graphite cathode; 2, bellows displacement block; 3, sputtering anode; 4, cooled screen for soot collecting; 5, quartz window; and 6, movable thermocouple probe

Распыление анода приводило к образованию потока углерода и буферного газа, протекающего из межэлектродного зазора к стенкам камеры. По мере приближения к стенкам камеры пары углерода конденсировались в более крупные агломераты, которые осаждались на съемном экране 4, покрывающем поверхность стенки камеры. Для предотвращения перегрева стенки камеры крепления анода и катода охлаждались проточной водой.

Измерение температуры проводилось оптическим и зондовым методами. Излучение разряда, проходящее через кварцевое стекло 5 детектировалось спектрометром в диапазоне длин волн от 190 до 1 100 нм. Пространственная фокусировка производилась по максимальному полному излучению. Температура вблизи электродов оценивалась по закону смещения Винна по расположению максимума излучательной способности. Также для определения радиального распределения температуры в камеру был помещен подвижный хромель-алюмелевый термодатчик 6, который радиально перемещался от центра к стенкам камеры с одновременной фиксацией температуры. В процессе экспериментов оси собирающей линзы и зонда были направлены на центр межэлектродного пространства. Подоб-

ный комбинированный подход к измерению температур обусловлен тем, что в более горячих зонах на процессы измерения температуры начинают существенно влиять процессы химического взаимодействия паров с материалом и процессы фазовых переходов на термопаре (на термопаре начинают формироваться углеродные и металл-углеродные образования), что, в свою очередь, радикально снижает точность зондовых измерений в области вблизи электродов (ближе 10 мм).

Моделирование распространения веерной струи

Для описания динамики распространения веерной струи гетерогенного состава, формирующейся при электродуговом распылении электрода в дуговом разряде в атмосфере буферного газа, была построена теоретическая модель, описывающая основные явления, происходящие в исследуемой системе. За основу реализуемой модели бралась модель [13]. Модель состоит из пяти основных частей, описывающих процессы, происходящие в дуге, сублимацию анода, распространение струи, перенос атомов или молекул струей и их ионизацию. Определение электропроводности среды в модифицированной модели дуги проводится согласно уравнению Чепмена–Энскога с учетом частот столкновений электронов с ионами и нейтральными атомами различных компонент струи. При этом использовались давления насыщения соответствующих компонент. Распространение струи и соответствующие ей поля плотности и температуры определялись из системы уравнений: неразрывности, уравнения Навье–Стокса с учетом гравитационного и электромагнитного полей и уравнения для переноса тепла в энтальпийной форме, учитывающего Джоулево тепло и тепловой поток электронов. При этом буферный газ и компоненты струи рассматривались как одна среда. Перенос частиц компонент в модифицированной модели определялся согласно стандартным диффузионным уравнениям (эффективный коэффициент диффузии в смеси находится усреднением по правилу Уилки), а их степень ионизации – по системе уравнений Саха для плазмы. Далее кратко рассмотрим основные уравнения для каждой из указанных частей общей модели, а также соответствующие граничные условия.

Для нахождения плотности тока решалось уравнение для электропроводности σ и электрического потенциала φ

$$\nabla \cdot (-\sigma \nabla \varphi) = 0. \quad (1)$$

Потенциал слабоионизованной плазмы в поле постоянного тока находился согласно уравнению Чепмена–Энскога

$$\sigma = \frac{e^2}{m_e} \frac{n_e}{\sum_i (v_{e,a,i} + v_{e,i,i})},$$

где e , m_e , n_e – заряд, масса и концентрация электронов соответственно, а $v_{e,a,i}$, $v_{e,i,i}$ – частоты столкновений электронов с нейтральными атомами и ионами соответствующих компонент, определяемые согласно уравнениям

$$v_{e,a,i} = \frac{4}{3} \left(\frac{8k_B T}{\pi m_e} \right)^{1/2} n_{a,i} Q_{m,i},$$

$$v_{e,i,i} = \frac{4\sqrt{2}\pi}{3} n_{i,i} \left(\frac{e^2}{k_B T} \right)^2 \left(\frac{k_B T}{m_e} \right)^{1/2} \ln(\Lambda),$$

где $n_{a,l}$, $n_{i,l}$ – концентрации нейтральных атомов и ионов соответствующих компонент, k_B , T – постоянная Больцмана и температура, $Q_{m,l}$ – сечение столкновения электронов с нейтральными атомами, $\ln(\Lambda)$ – Кулоновский логарифм для плазмы:

$$\ln(\Lambda) = \ln\left(\frac{4k_B T}{\gamma^2 e^2 k_e}\right) - 2\ln(\sqrt{2}), \quad k_e = \frac{(4\pi n_e e^2)}{k_B T},$$

здесь $\ln(\gamma) = 0.577$.

Для определения аксиально-симметричного магнитного поля использовался закон Ампера

$$B_0 = \frac{\mu_0}{r} \int_0^R j_z r dr, \quad (2)$$

где R – радиус экспериментальной области.

Сублимация, в отличие от модели [13], не рассчитывалась на основе модели Ленгмюра. Скорость распыления анода бралась непосредственно из эксперимента.

Для моделирования распространения потока использовалось стандартное уравнение неразрывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0,$$

а также уравнения Навье–Стокса, учитывающие наличие поля тяжести и электромагнитного поля. При этом электромагнитное поле определялось согласно уравнениям (1), (2):

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu \mathbf{u}) + \rho \mathbf{g} + \mathbf{j} \times \mathbf{B}.$$

Для нахождения распределения температуры решалось уравнение переноса тепла в энтальпийной форме, учитывающее Джоулево тепло и тепловой поток электронов:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} h) = \frac{Dp}{Dt} + \nabla \cdot \left(k \nabla \left(\frac{h}{C_{p,m}} \right) \right) + \frac{\mathbf{j} \cdot \mathbf{j}}{\sigma} + \frac{5}{2} \frac{k_B}{e} \mathbf{j} \cdot \nabla \left(\frac{h}{C_{p,m}} \right).$$

При этом в уравнениях фигурируют усредненные параметры. Усреднение проводилось по параметрам буферного газа и компонент распыляемой струи.

Для нахождения распределения частиц в пространстве использовалось следующее диффузионное уравнение:

$$\frac{\partial(\rho c_A)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} c_A) = \nabla \cdot (D_A \nabla(\rho c_A)),$$

где c_A – массовая доля, D_A – эффективный коэффициент диффузии частиц типа A . Эффективный коэффициент диффузии компоненты смеси находится усреднением по правилу Уилки [14]:

$$D_A = \left(\frac{1}{M} - \frac{c_A}{M_A} \right) \left(\sum_{k=1, k \neq A}^N \frac{c_k}{M_k D_{Ak}} \right)^{-1}, \quad (3)$$

где M_A и M – соответственно молярные массы компоненты A и смеси, состоящей из N компонент. D_{AB} – бинарные коэффициенты диффузии, определяемые диффузией компоненты A в компоненту B . Зависимость коэффициента бинарной диффузии от температуры находилось согласно модели твердых сфер:

$$D_{AB} = \frac{2.63 \times 10^{-7}}{p(\sigma_{AB})^2} \left(\frac{T^3(M_A + M_B)}{2M_A M_B} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где σ – сечение столкновения. Здесь учет размеров и масс частиц играет принципиальную роль из-за существенного влияния этих параметров на тепломассоперенос при высоких температурах [15].

Предполагая, что исследуемая плазма находится в локальном термодинамическом равновесии, можно определить степени ионизации частиц, используя систему уравнений Саха

$$\frac{n_e n_{i,l}}{n_{0,l}} = \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_i}{k_B T_e} \right),$$

где E_i – энергия ионизации частиц типа l .

Расчетная область представляла собой цилиндрическую ячейку с электродами одного диаметра, оси которых соосны оси ячейки. Задача являлась аксиально симметричной, т.е. фактически двумерной. Значение потенциала электрического поля на конце катода считалось постоянным, также постоянным считалась плотность тока на конце анода, все остальные поверхности анода считаются изолированными (плотность тока равна нулю). Скорости потока считались нулевыми на всех поверхностях, кроме конца анода. Расстояние между катодом и анодом выбиралось равным 1 мм, что примерно соответствует экспериментальным значениям. Скорость сублимированного пара на конце анода получалась путем деления массового расхода электрода на сумму плотности пара и локальной плотности среды вблизи границы раздела, а также на площадь поперечного сечения анода. На нижней границе ячейки задавалось постоянное давление. Температура стенок ячейки считалась постоянной. На концах электродов также задавались потоки тепла. Для решения диффузионного уравнения задавался постоянный поток частиц на конце анода, все остальные поверхности считались непроницаемыми для частиц.

Также отметим, что данная модель с учетом формул (3), (4) допускает описание распыления гетерогенной струи или композитного электрода. В нашем же случае в эксперименте использовались углеродные электроды, поэтому и модель рассматривалась в частном случае однокомпонентного распыления.

Результаты и обсуждение

Параметры разряда в экспериментах (ток разряда I , межэлектродное расстояние l , скорость распыления анода v_A , скорость осаждения на экран v_S и количество сажи осаждаемого на экране от количества распыляемого углерода в процессе дугового распыления χ) приведены в таблице. При увеличении тока происходит более интенсивное распыление анода, при этом изменяется процентная доля осаждаемого на экране материала за счет осаждения части материала на катоде.

Параметры электродугового распыления при различных токах

I , А	l , мм	v_A , мг/с	v_S , мг/с	χ , %
80	1.2	1.16	0.1	8.6
100	1.1	1.91	0.39	20.3
120	1	4.26	0.71	16.7

Оценка температуры по излучению центра горения дуги показала, что температура изменялась в пределе $3\,900 \pm 30$ К. Пример фиксируемого спектра излучения показан на рис. 2. В спектре излучения можно выделить линию углерода 247 нм [16] и полосы Свона [17–19], возникающие в результате переходов между электронными состояниями молекул C_2 . Самая сильная полоса системы Свона излучает в зеленом цвете спектра (около 510 нм, 515 нм и 520 нм, что соответствует полосам (0,0), (1,1), (2,2)).

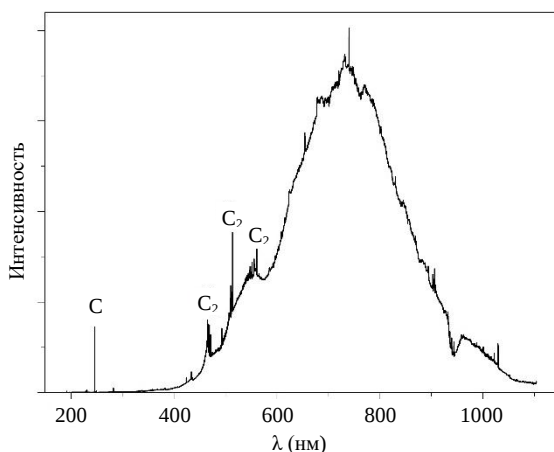


Рис. 2. Спектр излучения плазмы в атмосфере гелия при давлении 25 торр при токе и напряжении разряда 100 А и 20 В соответственно

Fig. 2. Plasma emission spectrum in a helium atmosphere at a pressure of 25 Torr, a discharge current of 100 A, and a voltage of 20 V

Согласно модифицированной теоретической модели для струи была написана соответствующая расчетная программа. Программа была реализована на языке C++ в среде OpenFOAM. На основе данной программы получены профили распределения температуры в реальных условиях экспериментальной установки: диаметры электродов – 8 мм; ток дуги – 80, 100 и 120 А; давление гелия – 25 торр; экспериментальные скорости распыления анода и расстояния между анодом и катодом приведены в таблице. Геометрическая схема расчетной области с указанием основных линейных размеров представлена на рис. 3.

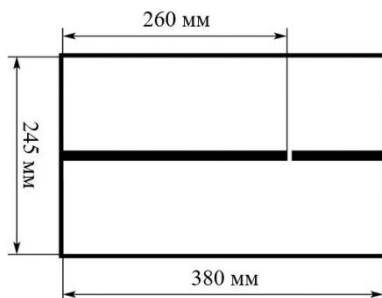


Рис. 3. Схематичное изображение расчетной области
Fig. 3. Schematic representation of a computational domain

Рассчитанные при данных условиях профили температуры представлены на рис. 4. Радиальный профиль температуры был также экспериментально измерен при различных режимах горения дуги. Измерение проводилось зондовым методом, для чего в разрядную камеру через вакуумный ввод с механическим приводом перемещалась хромель-алюмелевая термопара. При измерениях термопара перемещалась вдоль радиальной координаты разрядной камеры в плоскости разряда в центральном срезе с одновременной регистрацией температуры. Измеренное распределение температуры при различных параметрах разряда имеет монотонный падающий характер (см. рис. 4) Показано, что температура на различных расстояниях вблизи электродов монотонно зависит от тока разряда, что связано со значительным вкладом тока разряда в мощность распыления электродов.

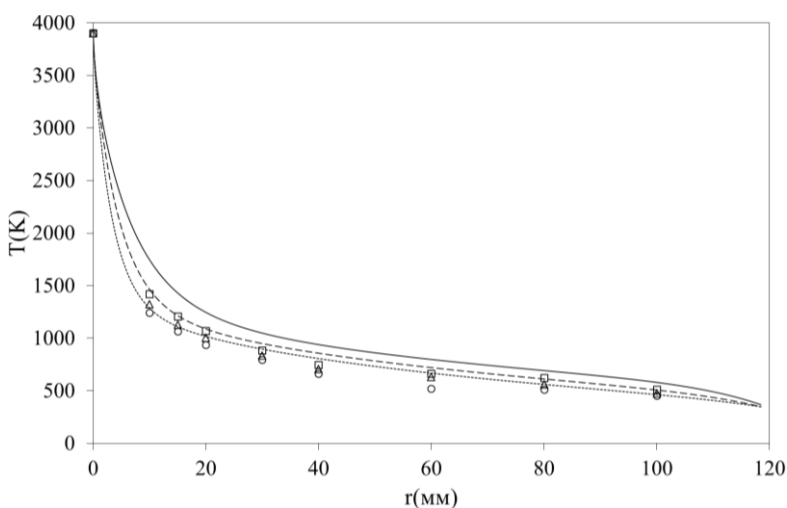


Рис. 4. Радиальное распределение температур. Давление гелия и напряжение разряда: 25 торр и 20 В. Квадратные маркеры соответствуют экспериментальным данным при $I = 120$ А, треугольные – при $I = 100$ А, окружности – при $I = 80$ А. Сплошная линия соответствует моделированию при $I = 120$ А, пунктирная – при $I = 100$ А, точечная – при $I = 80$ А.

Fig. 4. Radial temperature distribution at a helium pressure of 25 Torr and a discharge voltage of 20 V. Squares denote experimental data at $I = 120$ A; triangles, $I = 100$ A; and circles, $I = 80$ A. The solid line corresponds to a simulation at $I = 120$ A; the dashed line, $I = 100$ A, and the dotted line, $I = 80$ A.

Характер экспериментальных и теоретических температурных профилей качественно похож. На стенке установки значения температур совпадают и равны задаваемой температуре стенок (350 K). Оценки температуры, полученные из анализа спектра излучения, дают значение температуры в приэлектродной области 3900 ± 30 K, что лишь незначительно больше результатов моделирования. Учитывая сложность системы, это можно считать хорошим согласованием результатов. Измеренные термопарой профили радиальных распределений температур имеют несколько заниженные значения по сравнению с температурами, определенными при помощи моделирования. Это может быть связано с влиянием теплоотвода по каркасу термопары и влиянием осаждающегося на поверхности

термопары углерода. Нарастающая оболочка из продуктов распыления, покрывающая электрод, уменьшает контактную теплопроводность. Химические реакции углерода и металлов с материалом термопары и ее изоляции могут существенно повлиять на точность измерений. Отметим, что при удалении от электродов данный эффект должен проявляться в меньшей степени из-за уменьшения концентрации продуктов синтеза, а результаты зондового метода и численного моделирования должны согласовываться лучше, что и наблюдается на рис. 4.

Результаты анализа материалов, синтезированных при различных условиях, представлены на рис. 5–7. Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) не удалось выявить существенных различий в формирующейся саже (см. рис. 5). Здесь и далее под сажей подразумевается рентгеноаморфный углерод (смесь sp^2 и sp^3). Материал представляет собой сажевые глобулы с размерами 10–50 нм, регулярных кристаллических структур не наблюдалось. Тем не менее рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что при увеличении тока разряда формируются графитовые структуры (см. рис. 6). Широкое гало в диапазоне 2θ от 10 до 20° может быть отнесено к малослойному графену с адсорбированным кислородом и азотом из атмосферы [20] и наличию фуллереновой фазы. С увеличением тока разряда в сигнале РФА формируется графитовая линия 002, что свидетельствует о формировании графитовых структур. Анализ дифракционного пика методом Шеррера показал, что средний размер когерентного рассеяния для графитовых структур составил 26 нм. Кроме того, увеличивается вклад фуллереновой фазы ($10\text{--}20^\circ$), о чем свидетельствует формирование плечей в области 10.7 и 17.6° . Термогравиметрия (ТГ) показала, что материал, синтезированный при больших токах, активнее окисляется на начальной стадии прогрева (температуры до 350°C) и интенсивнее горит при дальнейшем нагреве (см. рис. 7). Материал, синтезированный при 80 А имеет более однородный состав, о чем свидетельствует монотонность спектра дифференциальной термогравиметрии (ДТГ), полное выгорание углерода происходит при температуре 650°C . С повышением тока разряда формируются термостабильные фазы углерода, окисляющиеся при больших температурах $650\text{--}750^\circ\text{C}$. Отсутствие на ПЭМ-изображениях разницы в материалах связано с локальностью метода, требующего подготовки образцов; графитовые структуры могут находиться в объеме сажевых глобул и не давать достаточного контраста при наблюдении. РФА и ТГА не требуют предварительной подготовки образцов и дают усредненный сигнал с большого объема материала.

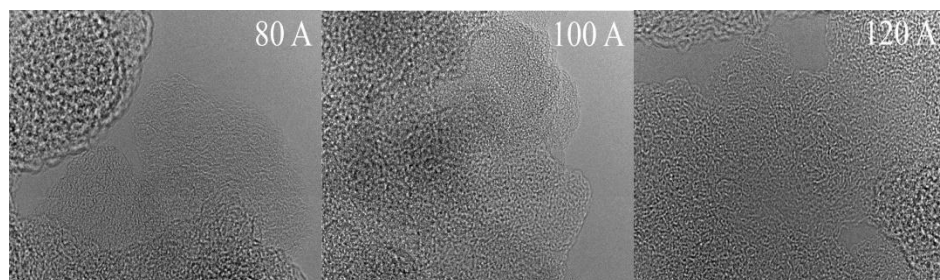


Рис. 5. ПЭМ-изображения материала, синтезированного в дуговом разряде при различных токах

Fig. 5. TEM images of the material synthesized in an arc discharge at various electric currents

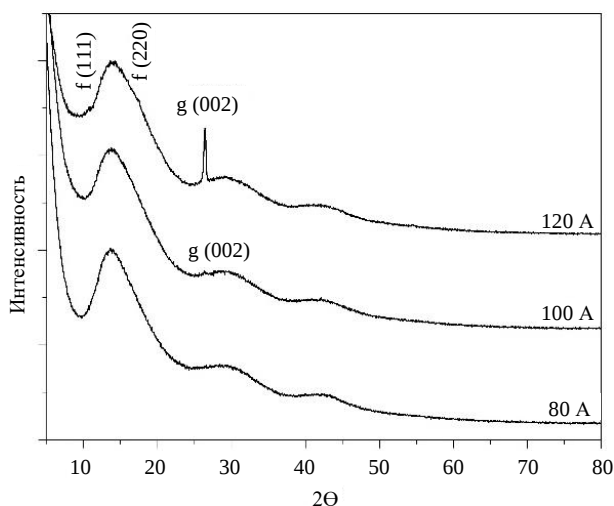


Рис. 6. РФА спектр углеродной сажи, синтезированной в дуговом разряде при различных токах. Линия g соответствует графиту-2H (гексагональному), линия f соответствует бакминстерфуллерену-C60

Fig. 6. The XRF spectrum of the carbon soot synthesized in an arc discharge at various electric currents. The line g corresponds to graphite-2H (hexagonal); the line f , the buckminsterfullerene-C60

В процессе формирования кластеров ключевую роль играет отношение времени формирования структурированных каркасов кластеров ко времени нахождения пара при определенной температуре. Так, при температурах выше 2 000 K могут формироваться кластеры в десятки атомов с упорядоченной структурой [21]. При дальнейшем отжиге именно эти кластеры будут формировать фуллереновые структуры. В случае если время пребывания при относительно высоких температурах (2 000–2 800 K) оказывается недостаточным для формирования упорядоченных структур, при дальнейшем отжиге будут формироваться менее упорядоченные структуры, так как при температурах ниже 2000 K они не будут разрушаться. При этом увеличение времени экспозиции растущих сажевых образований при температурах 1 000–2 000 K приводит к увеличению степени графитизации материала и формированию объемно неупорядоченных графеновых плоскостей [21]. Здесь под степенью графитизации материала понимаются характерный размер и структура кристаллических включений, таких как фуллерен, графен, графит и т.д. Таким образом, увеличение времени пребывания углерода в указанных температурных диапазонах должно приводить к увеличению выхода фуллеренов и графитовых структур в получаемой саже.

В эксперименте установлено, что при повышении тока разряда происходит увеличение выхода фуллеренов, что согласуется с увеличением рассчитанного времени пребывания паров в зоне с температурой, соответствующей формированию фуллеренов – 2 000–2 800 K (6.2, 7.3, 10.7 мкс для 80, 100 и 120 A соответственно), и увеличению степени графитизации углерода, что может быть связано с более медленной закалкой материала в области температур 1 000–2 000 K (45.2, 56.7, 78.4 мкс для 80, 100 и 120 A соответственно). Стабильность сажи, синтезированной при малых токах, можно объяснить разницей массового потока материала.

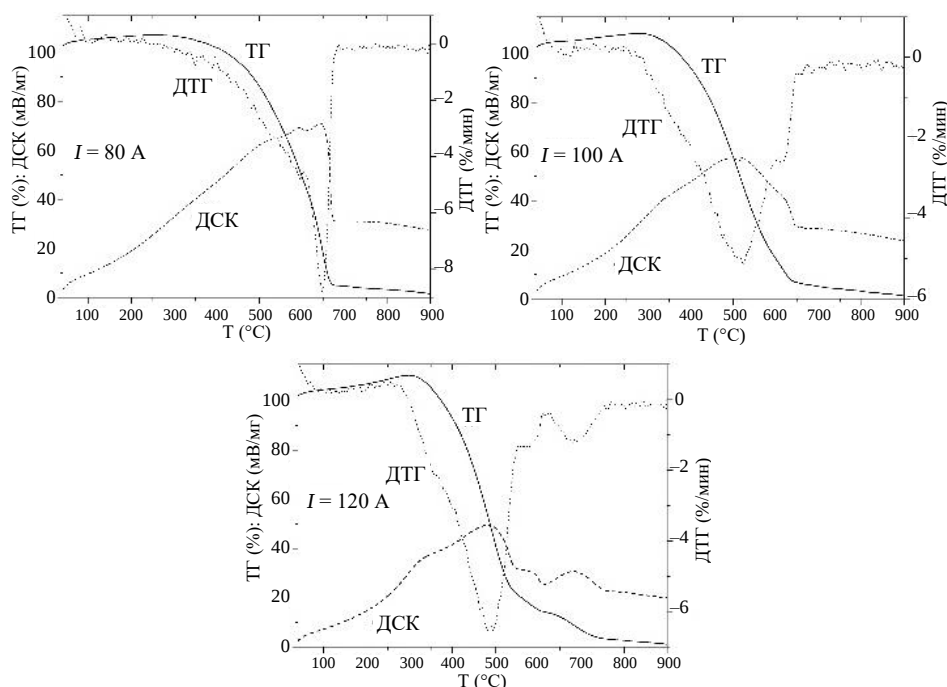


Рис. 7. Термогравиметрический (ТГ), дифференциальный термогравиметрический (ДТГ) и дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) анализ углеродной сажи, синтезированной в дуговом разряде

Fig. 7. Thermogravimetric (TG), differential thermogravimetric (DTG), and differential scanning calorimetry (DSC) analysis of the carbon soot synthesized in an arc discharge

Повышение тока разряда от 80 до 120 А приводит, согласно экспериментальным данным, к увеличению скорости сублимации анода в 4 раза, что ведет к возрастанию концентрации газа, а следовательно, и увеличению потока атомов углерода. Увеличение потока газа регистрируется экспериментально, при этом скорость роста сажи на экране с увеличением тока разряда возрастает в 7 раз. Увеличение частоты столкновений атомов углерода и частиц приводит к их быстрому росту, что влечет формирование более дефектных сажевых глобул. Стоит отметить, что более выгодным по производству сажи является распыление анода при токе 100 А, при котором синтезируемый материал составляет 20% от расхода графита.

Закключение

Было проведено экспериментальное и теоретическое исследование процессов распыления электродов в дуговом разряде. На основе сопоставления радиального распределения температур, полученного в рабочей камере при горении дугового разряда, и соответствующего распределения температур, полученного в рамках численного моделирования, можно сделать вывод о хорошем согласовании данных эксперимента и результатов численного моделирования. При моделировании было показано, что изменение тока разряда существенно влияет на скорость раз-

лета компонент струи, в результате чего время пребывания углерода в различных температурных зонах отличается, что, в свою очередь, приводит к изменению состава получаемой сажи. Так, показано, что с увеличением тока разряда повышается концентрация фуллеренов и графитовых структур в синтезируемой саже. Данный эффект связан с увеличением времени пребывания углерода в температурной зоне синтеза соответствующих структур.

Список источников

1. Keidar M. Factors affecting synthesis of single wall carbon nanotubes in arc discharge // Journal of Physics D: Applied Physics. 2007. V. 40 (8). P. 2388–2393. doi: 10.1088/0022-3727/40/8/S18
2. Ando Y., Zhao X., Hirahara K., Suenaga K., Bandow S., Iijima S. Mass production of single-wall carbon nanotubes by the arc plasma jet method // Chemical Physics Letters. 2000. V. 323 (5-6). P. 580–585. doi: 10.1016/S0009-2614(00)00556-X
3. Scott J.H.J., Majetich S.A. Morphology, structure, and growth of nanoparticles produced in a carbon arc // Physical Review B. 1995. V. 52 (17). P. 12564–12571. doi: 10.1103/PhysRevB.52.12564
4. Мальцев В.А., Новопашин С.А., Нерушев О.А., Сахапов С.З., Смовж Д.В. Синтез металлических наночастиц на углеродной матрице // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2, № 5-6. С. 85–89.
5. Farhat S., Scott C.D. Review of the arc process modeling for fullerene and nanotube production // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2006. V. 6 (5). P. 1189–1210. doi: 10.1166/jnn.2006.331
6. Lefort A., Parizet M.J., El-Fassi S.E., Abbaoui M. Erosion of graphite electrodes // Journal of Physics D: Applied Physics. 1993. V. 26 (8). P. 1239–1243. doi: 10.1088/0022-3727/26/8/013
7. Bilodeau J.F., Pousse J., Gleizes A. A mathematical model of the carbon arc reactor for fullerene synthesis // Plasma chemistry and plasma processing. 1998. V. 18 (2). P. 285–303. doi: 10.1023/A:1021658717860
8. Hinkov I., Farhat S., Scott C.D. Influence of the gas pressure on single-wall carbon nanotube formation // Carbon. 2005. V. 43 (12). P. 2453–2462. doi: 10.1016/j.carbon.2005.04.026
9. Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. Дуговой разряд с испаряющимся анодом (почему род буферного газа влияет на процесс образования фуллеренов?) // Журнал технической физики. 2001. Т. 71, № 10. С. 41–49.
10. Алексеев Н.И. О механизме образования углеродных нанотрубок. I. Термодинамика образования капель расплава углерода в металлическом катализаторе // Журнал технической физики. 2004. Т. 74, № 8. С. 45–50.
11. Алексеев Н.И. О механизме образования углеродных нанотрубок. II. Кинетика взрывной конденсации капель расплава углерода в металлическом катализаторе // Журнал технической физики. 2004. Т. 74, № 8. С. 51–57.
12. Keidar M., Beilis I.I. Modeling of atmospheric-pressure anodic carbon arc producing carbon nanotubes // Journal of Applied Physics. 2009. V. 106 (10). Art. 103304. doi: 10.1063/1.3262626
13. Kundrapu M., Keidar M. Numerical simulation of carbon arc discharge for nanoparticle synthesis // Physics of Plasmas. 2012. V. 19 (7). Art. 073510. doi: 10.1063/1.4737153
14. Wilke C.R. A viscosity equation for gas mixtures // The journal of chemical physics. 1950. V. 18 (4). P. 517–519. doi: 10.1063/1.1747673
15. Кантарбаева А., Мусеева К.М. Особенности распространения пламени в угле-пропановоздушной газовой смеси // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2021. № 74. С. 95–102. doi: 10.17223/19988621/74/10
16. Gouveia S.T., Silva F.V., Costa L.M., Nogueira A.R.A., Nóbrega J.A. Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations // Analytica Chimica Acta. 2001. V. 445 (2). P. 269–275. doi: 10.1016/S0003-2670(01)01255-7

17. Tanabashi A., Amano T. New identification of the visible bands of the C2 Swan system // *Journal of Molecular Spectroscopy*. 2002. V. 215 (2). P. 285–294. doi: 10.1006/jmsp.2002.8645
18. Brooke J.S., Bernath P.F., Schmidt T.W., Bacskay G.B. Line strengths and updated molecular constants for the C2 Swan system // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2013. V. 124. P. 11–20. doi: 10.1016/j.jqsrt.2013.02.025
19. Gershman S., Raites Y. Unstable behavior of anodic arc discharge for synthesis of nano-materials // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2016. V. 49 (34). Art. 345201. doi: 10.1088/0022-3727/49/34/345201
20. Du F., Yuan J., Zhang M., Li J., Li Z., Cao M., Chen J., Zhang L., Liu X., Gong A., Xu W., Shao Q. Nitrogen-doped carbon dots with heterogeneous multi-layered structures // *RSC Advances*. 2014. V. 4 (71). P. 37536–37541. doi: 10.1039/C4RA06818A
21. Теснер П.А. Образование углерода из углеводов газовой фазы. М. : Химия, 1972.

References

1. Keidar M. (2007) Factors affecting synthesis of single wall carbon nanotubes in arc discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 40(8), pp. 2388–2393. doi: 10.1088/0022-3727/40/8/S18
2. Ando Y., Zhao X., Hirahara K., Suenaga K., Bandow S., Iijima S. (2000) Mass production of single-wall carbon nanotubes by the arc plasma jet method. *Chemical Physics Letters*. 323(5–6), pp. 580–585. doi: 10.1016/S0009-2614(00)00556-X
3. Scott J.H.J., Majetich S.A. (1995) Morphology, structure, and growth of nanoparticles produced in a carbon arc. *Physical Review B*. 52(17), pp. 12564–12571. doi: 10.1103/PhysRevB.52.12564
4. Maltsev V.A., Novopashin S.A., Nerushev O.A., Cakhapov C.Z., Smovzh D.V. (2007) Sintez metallicheskih nanochastits na ugleodnoy matritse [Synthesis of metal nanoparticles on a carbon matrix]. *Rossiyskie nanotekhnologii – Nanotechnologies in Russia*. 2(5–6), pp. 85–89.
5. Farhat S., Scott C.D. (2006) Review of the arc process modeling for fullerene and nanotube production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 6(5), pp. 1189–1210. doi: 10.1166/jnn.2006.331
6. Lefort A., Parizet M.J., El-Fassi S.E., Abbaoui M. (1993) Erosion of graphite electrodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 26(8), pp. 1239–1243. doi: 10.1088/0022-3727/26/8/013
7. Bilodeau J.F., Pousse J., Gleizes A. (1998) A mathematical model of the carbon arc reactor for fullerene synthesis. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 18(2), pp. 285–303. doi: 10.1023/A:1021658717860
8. Hinkov I., Farhat S., Scott C.D. (2005) Influence of the gas pressure on single-wall carbon nanotube formation. *Carbon*. 43(12), pp. 2453–2462. doi: 10.1016/j.carbon.2005.04.026
9. Alekseyev N.I., Dyuzhev G.A. (2001) Arc discharge with a vaporizable anode: why is the fullerene formation process affected by the kind of buffer gas? *Technical Physics*. 46(10), pp. 1247–1255. doi: 10.1134/1.1412058
10. Alekseev N.I. (2004) On the mechanism of carbon nanotube formation: I. The thermodynamics of formation of carbon molten drops in a metallic catalyst. *Technical Physics*. 49(8), pp. 998–1003. doi: 10.1134/1.1787658
11. Alekseev N.I. (2004) On the mechanism of carbon nanotube formation: II. The kinetics of explosive condensation of carbon molten drops in a metallic catalyst. *Technical Physics*. 49(8), pp. 1004–1011. doi: 10.1134/1.1787659
12. Keidar M., Beilis I.I. (2009) Modeling of atmospheric-pressure anodic carbon arc producing carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*. 106(10). Article 103304. doi: 10.1063/1.3262626
13. Kundrapu M., Keidar M. (2012) Numerical simulation of carbon arc discharge for nanoparticle synthesis. *Physics of Plasmas*. 19(7). Article 073510. doi: 10.1063/1.4737153
14. Wilke C.R. (1950) A viscosity equation for gas mixtures. *The Journal of Chemical Physics*. 18(4), pp. 517–519. doi: 10.1063/1.1747673
15. Kantarbaeva A., Moiseeva K.M. (2021) Osobennosti rasprostraneniya plameni v uglepropano-vozdushnoy gazovzvesi [Features of flame propagation in a propane-air gas suspension]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk*

- State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 74. pp. 95–102. doi: 10.17223/19988621/74/10
16. Gouveia S.T., Silva F.V., Costa L.M., Nogueira A.R.A., Nóbrega J.A. (2001) Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations. *Analytica Chimica Acta*. 445(2). pp. 269–275. doi: 10.1016/S0003-2670(01)01255-7
 17. Tanabashi A., Amano T. (2002) New identification of the visible bands of the C2 Swan system. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 215(2). pp. 285–294. doi: 10.1006/jmsp.2002.8645
 18. Brooke J.S., Bernath P.F., Schmidt T.W., Bacskey G.B. (2013) Line strengths and updated molecular constants for the C2 Swan system. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 124. pp. 11–20. doi: 10.1016/j.jqsrt.2013.02.025
 19. Gershman S., Raitses Y. (2016) Unstable behavior of anodic arc discharge for synthesis of nanomaterials. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 49(34). Article 345201. doi: 10.1088/0022-3727/49/34/345201
 20. Du F., Yuan J., Zhang M., Li J., Li Z., Cao M., Chen J., Zhang L., Liu X., Gong A., Xu W., Shao Q. (2014) Nitrogen-doped carbon dots with heterogeneous multi-layered structures. *RSC Advances*. 4(71). pp. 37536–37541. doi: 10.1039/C4RA06818A
 21. Tesner P.A. (1972) *Образование углерода из углеводородов газовой фазы* [Carbon generation from gaseous hydrocarbons]. Moscow: Khimiya.

Сведения об авторах:

Андрющенко Владимир Андреевич – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории синтеза новых материалов Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. E-mail: vladimir.andryushchenko@gmail.com

Бойко Евгений Викторович – младший научный сотрудник лаборатории синтеза новых материалов Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. E-mail: renboyko@gmail.com

Сахапов Салават Зинфирович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза новых материалов Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. E-mail: sakhapov@gmail.com

Скирда Михаил Сергеевич – инженер лаборатории синтеза новых материалов Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. E-mail: lab42_04@itp.nsc.ru

Смовж Дмитрий Владимирович – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией синтеза новых материалов Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. E-mail: dsmovzh@gmail.com

Information about the authors:

Andryushchenko Vladimir A. (Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: vladimir.andryushchenko@gmail.com

Boyko Evgeniy V. (Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: renboyko@gmail.com

Sakhapov Salavat Z. (Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: sakhapov@gmail.com

Skirda Mikhail S. (Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: lab42_04@itp.nsc.ru

Smovzh Dmitriy V. (Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: dsmovzh@gmail.com

Статья поступила в редакцию 28.06.2022; принята к публикации 10.10.2023

The article was submitted 28.06.2022; accepted for publication 10.10.2023