

На правах рукописи

КУСОВ АНДРЕЙ ЛЕОНИДОВИЧ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ И СУБЛИМАЦИИ
МАТЕРИАЛОВ В НЕРАВНОВЕСНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
СРЕДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ПРЯМОГО
СТАТИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МОНТЕ-КАРЛО

01.02.05 Механика жидкости, газа и плазмы

Автореферат

диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии "Центральный научно-исследовательский институт машиностроения"

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Лунёв Владимир
Васильевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Ковалёв Валерий
Леонидович
кандидат физико-математических
наук

Крюков Игорь Анатольевич

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки объединённый
институт высоких температур РАН

Защита состоится 16 мая 2013г. в 15 часов в аудитории № 237 на заседании диссертационного совета Д 002.240.01 при Институте проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, расположенном по адресу: 119526, Москва, проспект Вернадского, д. 101, корп. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПМех РАН.

Автореферат разослан " 15 " апреля 2013г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 002.240.01,
к.ф.-м.н.

Сысоева Е.Я.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Целый ряд технологических процессов, важных в теоретическом и прикладном отношении, связан с испарением материалов, нагреваемых до высоких температур. В число таких процессов входят: получение наноструктурированных материалов, сфероидация порошков, нанесение различных покрытий и др. Исходным продуктом для осуществления этих процессов служат мелкодисперсные порошки и жидкости различных веществ. При этом для нагрева материала широкое распространение получили высокочастотные индукционные плазмотроны (ВЧ-плазмотроны). Уникальные установки мегаватной мощности расположены в VKI (Бельгия), ЦНИИмаш и ИПмех (Россия). Эти установки были созданы для решения аэрофизических задач для отработки теплозащиты космических аппаратов. В настоящее время они активно используются для исследования в сфере нанотехнологий (получение наноматериалов, нанесение покрытий), так как параметры установок позволяют проводить отработку вышеперечисленных промышленных технологий для любых материалов, даже самых тугоплавких. Наиболее заметные работы, связанные с внедрением и использованием ВЧ-плазмотронов большой мощности выполнили Бабат Г.И., Дресвин С.В., Залогин Г.Н., Землянский Б.А., Гордеев А.Н., Колесников А.Ф., Якушин М.И., Жестков Б.Е., Кузьмин Л.А., Voulos M.I.

Для оптимизации технологических процессов и описания их реализации необходимо построение физико-химических и математических моделей течения и взаимодействия диссоциированных и ионизированных газов с частицами порошка и каплями жидкости. В последнее время благодаря развитию оптической техники появилась возможность диагностики параметров испаряющихся частиц непосредственно в потоке газа, что позволяет проводить валидацию физико-химических и математических моделей.

Как правило, для практических приложений задачи, связанные с течением газа около нагретых частиц, исследуются на основе решений уравнений газовой динамики для сплошной среды. Однако, существует

класс задач, где в отдельных областях течения имеет место переходный или свободномолекулярный режим течения, которые должны исследоваться на основе решения уравнений Больцмана. Трудности решения таких интегро-дифференциальных уравнений общеизвестны, особенно при наличии гетерогенных процессов, таких, как испарение или сублимация и конденсация. Так как в этом случае имеет место довольно сложный характер взаимодействия молекул газа с поверхностью. Поэтому основным методом решения таких задач в настоящее время всё более становится метод прямого статистического моделирования Монте-Карло (ПСМ, Bird G.A., Иванов М.С., Boyd Iain D., Суржиков С.Т. и др.). Этот метод позволяет проводить исследование течения газа как в режиме сплошной среды, так и для переходного и свободномолекулярного режимов, а также моделировать даже самые сложные гетерогенные реакции. По мере увеличения быстродействия ЭВМ, круг решаемых подобного рода проблем увеличивается, а сам метод совершенствуется.

В процессе работы выяснилось, что описанного в литературе метода ПСМ для решения поставленной задачи недостаточно, поэтому в диссертации проведена доработка метода ПСМ и адаптация его применительно к специфике рассматриваемых в диссертации задач.

Рассматриваемые задачи имеют фундаментальные и прикладные аспекты. Фундаментальность связана с тем, что рассматриваемые процессы сложны и требуют соответствующих физических моделей и интерпретации. Прикладное значение работы определяется необходимостью оптимизации технологических процессов, таких как получение наноструктурированных материалов, нанесения покрытий и др. в ВЧ-плазмотронах.

Цели диссертационной работы.

- Модификация и усовершенствование метода ПСМ для моделирования течения газов и испарения конденсированных материалов, в частности частиц порошка и капель жидкости в высокотемпературном потоке газа.

- Исследование структуры слоя Кнудсена около обтекаемой газом поверхности.
- Исследование структуры волны сублимации при испарении материала при мгновенном нагреве его поверхности.
- Решение задачи о скорости испарения (или сублимации) и движения частиц материала (углерода, металлов, оксидов металлов) в потоке плазмы на основе метода ПСМ.
- Определение оптимальных параметров работы установки с ВЧ-плазмотроном при исследованиях возможности получения наноструктурированных материалов и покрытий на основе углерода, металлов и оксидов металлов.

Методы исследования. Основным методом исследования процессов сублимации и испарения является метод прямого статистического моделирования Монте-Карло. Эксперименты по напылению покрытий и получению наноструктурированных материалов проводились на установке У-13ВЧП ЦНИИмаш с высокочастотным индукционным плазмотроном.

Научная новизна.

1. Метод прямого статистического моделирования (ПСМ) модернизирован и адаптирован для решения нестационарных задач испарения нагретых материалов, ранее этим методом решались лишь стационарные задачи, а нестационарные решались в рамках усечённого уравнения Больцмана, пригодного лишь для качественных исследований. Проведена широкая апробация и валидация разрабатываемых алгоритма и программ расчёта течения нереагирующей смеси газов путём сравнения с аналитическими и численными решениями и сравнения с экспериментами.
2. Проведено численное моделирование различных течений, получен ряд результатов: верифицированы формулы для коэффициента сопротивления испаряющихся сферических частиц в свободномолекулярном потоке; показана адекватность применения уравнений Навье-Стокса с граничными условиями скольжения с учётом смещения решения на толщину слоя Кнудсена для моделирования течения газа в переходном режиме.

3. Проведено наиболее полное исследование процесса распространения волн в газе, вызванных испарением перегретых материалов в дозвуковом и сверхзвуковом режимах истечения с учётом неравновесного распределения температур (рассмотрены плоская и сферическая задачи).
4. Обнаружено существование горячего высокотемпературного слоя для бегущей ударной волны, не исчезающего при стремлении плотности невозмущенного газа к нулю (парадокс двух решений).
5. Показано, что течение около частиц порошка, используемых для различных процессов в ВЧ-плазмотронах, близко к свободномолекулярному и должно рассматриваться лишь в рамках кинетической теории газов (числа Кнудсена $Kn = 0.25 \dots 25$), т.е. методом ПСМ.
6. Разработан метод расчёта скорости испарения частиц мелкодисперсного порошка в потоке высокотемпературного газа.
7. Выработаны рекомендации по организации технологических процессов на ВЧ-плазмотронах, связанных с испарением мелкодисперсного порошка.

Достоверность полученных результатов. Обоснованность используемых в компьютерных программах моделей подтверждается сравнением расчётов с известными аналитическими решениями, результатами расчётов других авторов и экспериментальными данными. Достоверность полученных в диссертации результатов численных расчётов испарения материалов подтверждается данными экспериментов.

Личный вклад автора. Вклад соискателя в работы, написанные в соавторстве и вошедшие в диссертацию, является определяющим. Автор создал методику и программу численного моделирования испарения частиц порошка и капель жидкости, участвовал в постановке и проведении экспериментальных исследований, касающихся темы диссертации.

Практическая значимость работы. Разрабатываемая методика ПСМ может быть использована при исследовании неравновесных высокотемпературных процессов в разреженных газах. В частности при исследовании структуры ударных волн сильной интенсивности, при

изучении процессов в слое Кнудсена около обтекаемых газом поверхностей, при исследовании свойств каталитической активности теплозащитных материалов. Результаты, полученные в работе, могут быть использованы для оптимизации технологических процессов, где имеет место нагрев ультрадисперсного порошка или диспергированной жидкости в потоке высокотемпературного газа.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

1. Разработан метод численного моделирования нестационарных, неравновесных процессов испарения и сублимации материалов в рамках метода прямого статистического моделирования Монте-Карло.
2. При валидации и верификации алгоритма проведены исследования применимости решения уравнений Навье-Стокса с граничными условиями скольжения для моделирования переходного режима течения газа, а также скорости испарения и коэффициента сопротивления сферических частиц в потоке высокотемпературного газа.
3. Проведены исследования нестационарной волны сублимации в дозвуковом и сверхзвуковом режимах. Показано, что при численном моделировании процессов сублимации и испарения при больших числах Кнудсена необходимо включить модель, описывающую различные скорости релаксации нормальной и тангенциальной составляющих температуры.
4. Разработана методика расчёта скорости испарения частиц мелкодисперсного порошка и капель жидкости при реализации различных технологических процессов в ВЧ-плазмотронах.
5. Показано, что эффективность процесса испарения частиц порошка растёт с увеличением энергозатрат (температуры плазмы), давления газа, использовании плазмообразующих газов с меньшей молекулярной массой и уменьшением размеров частиц порошка. Плотность теплового потока, подводимая к испаряемым частицам порошка, может быть увеличена добавлением водорода к плазмообразующему инертному газу.
6. На основании численных расчётов показано, что использование порошков тугоплавких материалов, таких как углерод и вольфрам,

позволяет проводить диагностику потока плазмы в ВЧ-плазмотронах с помощью метода PIV.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на следующих 16 конференциях, форумах и семинарах: научная конференция МФТИ (2001, 2002, 2011); Всероссийская школа-семинар «Аэрофизика и физическая механика классических и квантовых систем» (ИПМех РАН, Москва, 2007); III Международная научная конференция «Ракетно-космическая техника: фундаментальные и прикладные проблемы механики» (МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 2007); конференция «Нанотехнологии-производству-2005» (Фрязино, 2005); научно-техническая конференция молодых учёных и специалистов, участвующих в инновационных разработках и проектах: «Прогрессивные технологии в ракетно-космической промышленности» (Институт повышения квалификации, Королёв, 2008); 4-ая Всероссийская конференция «Современные проблемы пиротехники» (НИИ Прикладной Химии, Сергиев Посад, 2006); Международный форум по нанотехнологиям (Москва, Экспоцентр, 2008, 2010); III международная конференция с элементами научной школы для молодёжи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2010); Научные чтения, посвящённые 90-летию со дня рождения Ю.А. Мозжорина (Королёв, ЦНИИмаш, 2010); Научно-техническая конференция молодых учёных и специалистов (РКК «Энергия», Королёв, 2008, 2011); Конференция молодых ученых и специалистов ЦНИИмаш «Янгелевские чтения», (ЦНИИмаш, Королев, 2011); Семинар проф. В.В. Лунева и Ю.М. Липницкого (ЦНИИмаш, Королёв, 2011г.); Семинар «Магнитоплазменная аэродинамика и МГД преобразование энергии» под руководством д.ф.-м.н. Битюрин В.А. (ОИВТ РАН, Москва, 2012).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 15 научных публикациях, в том числе: 5 статей из списка ВАК, 1 статья в реферируемом журнале не из списка ВАК и 9 публикаций тезисов конференций и форумов.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав и заключения. Она содержит 172 страницы текста, 106 рисунков и 6 таблиц. Список цитируемой литературы содержит в себе 108 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы, формулируется цель исследования, а также кратко излагается содержание глав и параграфов. Излагается история развития методов прямого статистического моделирования Монте-Карло для моделирования течения газовых смесей и современное состояние вопроса.

В **первой главе** рассматривается метод ПСМ для моделирования течения смесей газов. В частности, используется модель твёрдых сфер переменного диаметра с изотропной индикатрисой рассеяния (Bird G.A.), метод мажорантной частоты для моделирования столкновений молекул (Kouga K, Иванов М.С.), зеркально-диффузная модель взаимодействия молекул с некаталитической поверхностью. Описаны процесс построения двумерных расчётных сеток и алгоритм переноса молекул в одномерном и двумерном случае для плоской, цилиндрической и сферической геометрий.

Во **второй главе** проводится верификация и валидация созданной программы численного моделирования течения смесей газов методом ПСМ. В качестве тестов использовались следующие задачи: теплообмен между двумя пластинами, цилиндрами, соосными сферами; течение Куэтта; задача Релея (одномерные задачи); обтекание цилиндра и сферы свободномолекулярным потоком (двумерные задачи). Рассмотрен вопрос о слое Кнудсена около обтекаемых газом поверхностей, проводится сравнение решения уравнений Навье-Стокса с граничными условиями скольжения с расчётом по методу ПСМ.

На рис. 1 показано распределение температуры в слое Кнудсена (порядка длины свободного пробега) около гиперзвукового аппарата, полученное расчётом с использованием уравнений Навье-Стокса с учётом

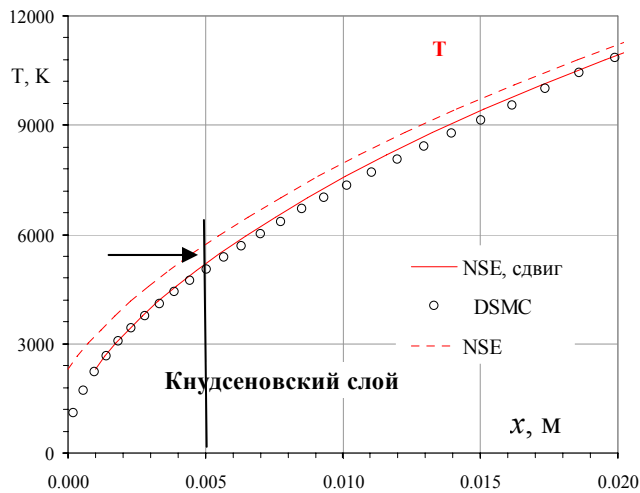


Рис. 1. Распределение температуры около твёрдой поверхности. Отмечена область слоя Кнудсена

показан расчёт без сдвига на поправку толщины слоя Кнудсена, сплошной линией показан расчёт со сдвигом.

скольжения (сплошная и прерывистая линии на рис.1) и с помощью численного моделирования методом ПСМ (маркеры на рис.1). Число Рейнольдса набегающего потока $Re \sim 1000$, число Маха $M=20$, радиус сферы $R=0.024$ м. Видно, что помимо использования граничных условий скольжения, необходимо ещё учесть ненулевую ширину слоя Кнудсена. Прерывистой линией

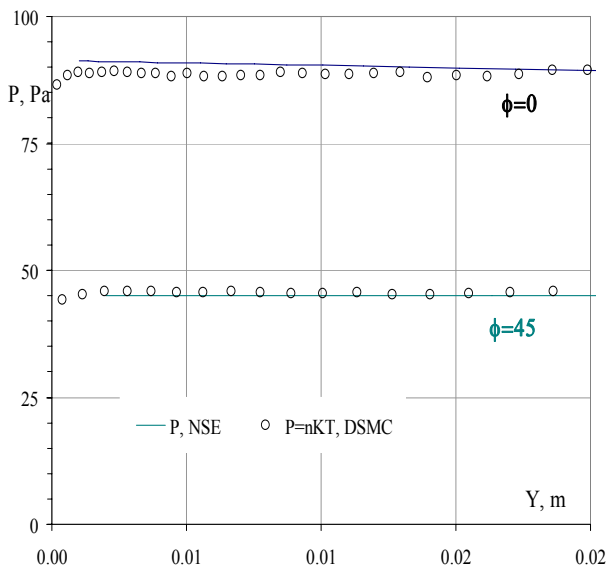


Рис. 2. Давление при внешнем обтекании сферы

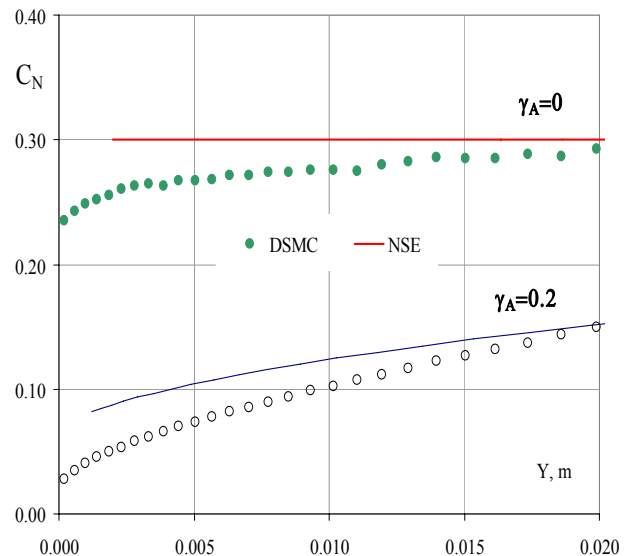


Рис. 3. Концентрация атомарного азота при внешнем обтекании сферы

На рис. 2 показано сравнение давлений при моделировании внешнего обтекания сферы, полученных методом ПСМ и с помощью решения уравнений Навье-Стокса с граничными условиями скольжения. Значение $\varphi=0$ соответствует нулевой линии тока, $\varphi=45$ – соответствует лучу, направленному под углом 45° к критической линии тока. В Кнудсеновском слое термодинамическое давление понижается, в то время как реальное давление, т.е. сила, с которой газ действует на элементарную площадку, остаётся постоянным (рис. 2). Следовательно, уравнение состояния вблизи поверхности не имеет такого простого вида, как $P=nkT$.

Расчёт скорости, концентрации и температуры для поверхности, на которой происходят гетерогенные реакции, практически ничем не отличается от расчёта, выполненного при отсутствии реакций на поверхности. Изменение массовой концентрации атомарного азота показано на рис. 3. Величина γ_A - вероятность рекомбинации атомов азота на стенке, $\gamma_A=0$ соответствует некаталитической стенке. Массовая концентрация атомарного азота существенно меняется вдоль расчётной области, что, по-видимому, вызвано значительным влиянием термодиффузии. В практических расчётах по уравнениям Навье-Стокса процесс термодиффузии обычно не учитывается. Таким образом, при исследовании реакций на поверхности в случае высоких температур газа, необходимо очень тщательно исследовать слой Кнудсена, в противном случае можно получить значительные ошибки в скоростях реакций.

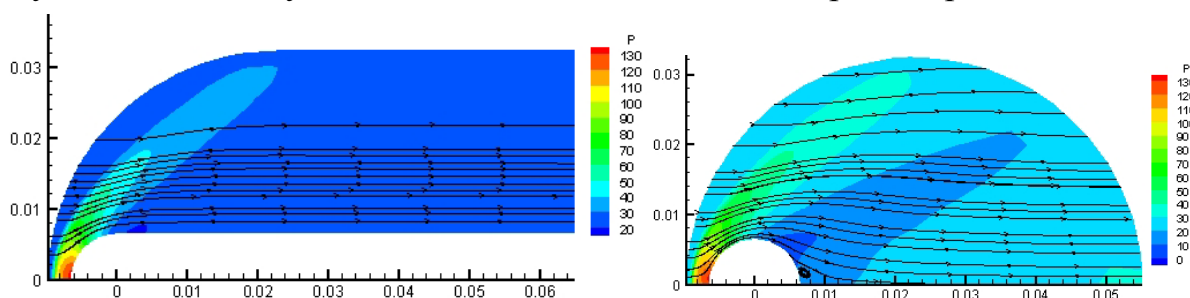


Рис. 4. Распределение давлений при обтекании сферо-цилиндра (слева) и сферы (справа), $M=2$

На рис 4 показано распределение давлений (в Па) при обтекании сферо-цилиндра (слева) и сферы (справа) азотом при $M=2$. На рис. 5

приведено сравнение численного моделирования с экспериментальными данными (Hickman R.S., Giedt W.H.) при двух числах Рейнольдса и Кнудсена $Re=330$, $Kn=0.007$ (слева) и $Re=2000$, $Kn=0.045$ (справа). Коэффициент аккомодации поступательной энергии брался $\alpha_W=0.9$, вращательной и колебательной энергии молекул N_2 $\alpha_R=0.5$.

На рис. 5 приведены расчёты распределения тепловых потоков на сферо-цилиндре и сфере, а также экспериментальные данные. Видно хорошее совпадение значений тепловых потоков.

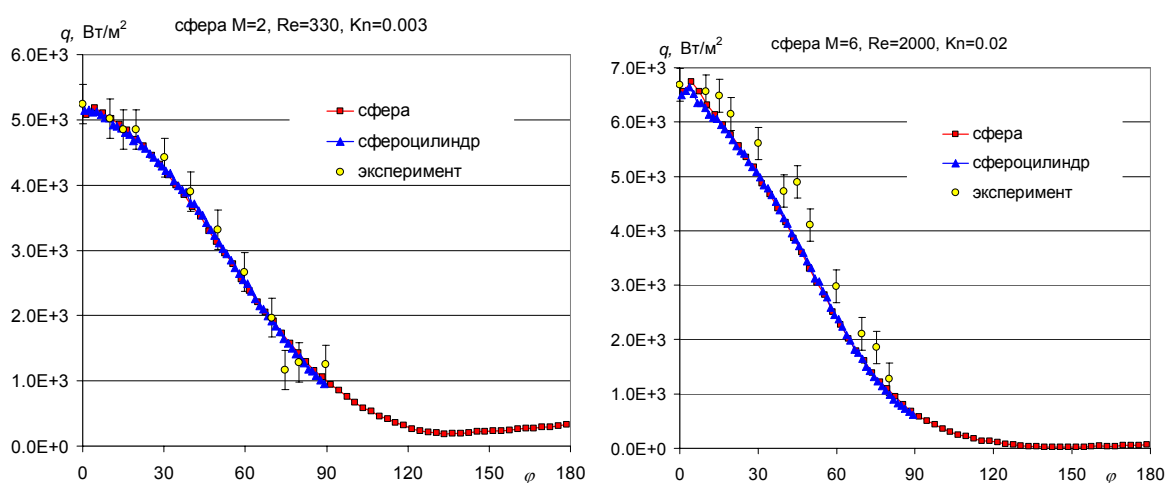


Рис. 5. Сравнение численного моделирования с экспериментальными данными: $M=2$, $Re=330$, $Kn=0.007$ (слева), $M=6$, $Re=2000$, $Kn=0.007$ (справа), \blacktriangle -сфера, \blacksquare -сферо-цилиндр, \circ -эксперимент

В третьей главе рассмотрен вопрос о моделировании методом ПСМ сублимации и испарения нагретых до высокой температуры тел. Исследование испарения материалов в потоке высокотемпературного газа является основным приложением метода ПСМ для газовых и гетерогенных систем в диссертации. Задача об испарении вещества рассматривалась на основе различных подходов многими авторами (Абрамов А.А., Коган М.Н., Макашев Н.К., Анисимов С.И., Муратова Т.М., Лабунцов Д.А., Найт Ч.Дж., Шахов Е.М. и др.) для различных приложений. В отличие от предыдущих работ, в диссертационной работе рассмотрена нестационарная волна испарения материала с учётом различной скорости релаксации нормальной и тангенциальной температур. Рассматривается скорость испарения в среде, заполненную буферным газом, свойства

которого могут варьироваться. Проведён анализ задачи о распространении одномерной плоской и сферической волн сублимации при испарении в вакуум и в среду с противодействием в нестационарной постановке.

При постановке граничного условия с заданной скоростью вводится вероятность отражения (не поглощения молекул на границе) в виде

$$P = \Theta(c_X)(c_X - 2U)/c_X,$$

где c_X, c_Y, c_Z – скорости молекулы до взаимодействия с границей, $\theta(x-x_0)$ – функция Хэвисайда. Скорость молекул меняется, как:

$$c'_X = 2U - c_X; \quad c'_Y = c_Y; \quad c'_Z = c_Z,$$

При правильной постановке граничного условия с заданной скоростью на выходной границе число Маха, как и должно быть, выходит на значение, равное единице на границе кнудсеновского слоя (рис.6) и не возникает фиктивного слоя Кнудсена на выходной границе.

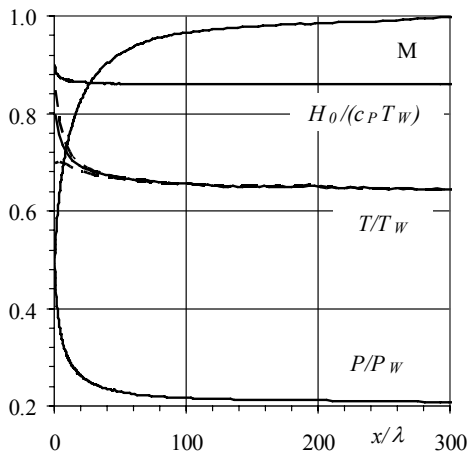


Рис. 6. Стационарная волна сублимации

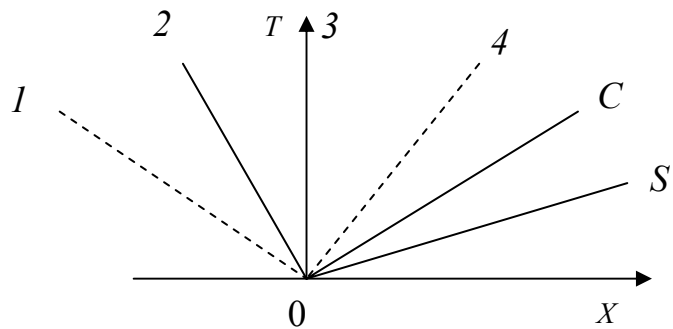


Рис. 7. Задача о распаде разрыва

Нестационарную задачу о волне сублимации материала при температуре T_W с давлением насыщенных паров P_W в среду, заполненную парами материала при давлении P_a и температуре T_a можно сравнить с качественно сходной задачей о распаде разрыва в невязком совершенном газе, в котором в начальный момент времени, при $t=0$, область конденсированного материала при $x < 0$ заменена газом с такими параметрами p_0, T_0 , что при $t>0$ в плоскости $x = 0$ будут реализованы те же параметры что и в исходной задаче. В этом случае от испаряющейся

границы вправо побежит ударная волна, за ней контактный разрыв (рис.7). Влево внутрь тела будет распространяться центрированная простая волна разрежения 2-го семейства, в зависимости от отношения давления p_0/p_a . Если это отношение меньше некоторого критического, то реализуется первый случай или режим I; при этом вдоль характеристики 0-2 имеем $dx/dt = u-a < 0$, $u < a$ и течение в треугольнике 2-0-С будет постоянным и дозвуковым. Эта область будет расширяться со временем, но любая вырезанная из нее конечная подобласть между стенкой и контактным разрывом будет областью стационарного течения.

При бóльших отношениях p_0/p_a реализуется второй случай (режим II) со сверхзвуковой скоростью $u > a$ на характеристике 0-4 и звуковой скоростью $u = a$ на характеристике 0-3, на которой $dx/dt = 0$ в сечении $x = 0$. В этом случае течение будет нестационарным всюду.

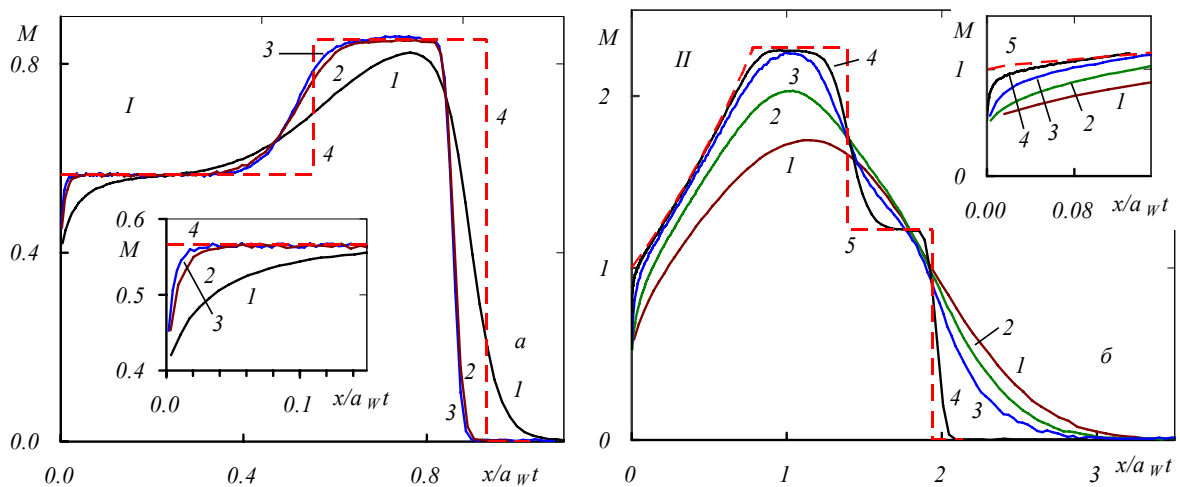


Рис.8. Распределение чисел Маха в области нестационарного разлёта паров, а – режим I ($p_a/p_e=0.067$): 1-3 - $\tau=33, 200, 330$; 4 - невязкое решение; б – режим II ($p_a/p_e=0.0017$): 1-4 - $\tau=13, 70, 330, 3300$; 5 - невязкое решение

На рис. 8 показаны распределения чисел Маха $M=u/a$ вдоль оси x при различных безразмерных временах развития процесса $\tau = a_w t / \lambda_w$, где t – размерное время, т.е. за масштаб времени выбрано характерное время $t_0 = \lambda_w / a_w$ между столкновениями. Скорость звука определялась по местным давлению и плотности, т.е. $a_2 = \gamma p / \rho$, $\gamma = 5/3$, где $p = nkT$, при энергетически средней температур $T = (T_x + T_y + T_z) / 3$, $T_y = T_z$, где T_x, T_y, T_z – составляющие

температуры газа, определённым по скоростям взаимно перпендикулярных направлений.

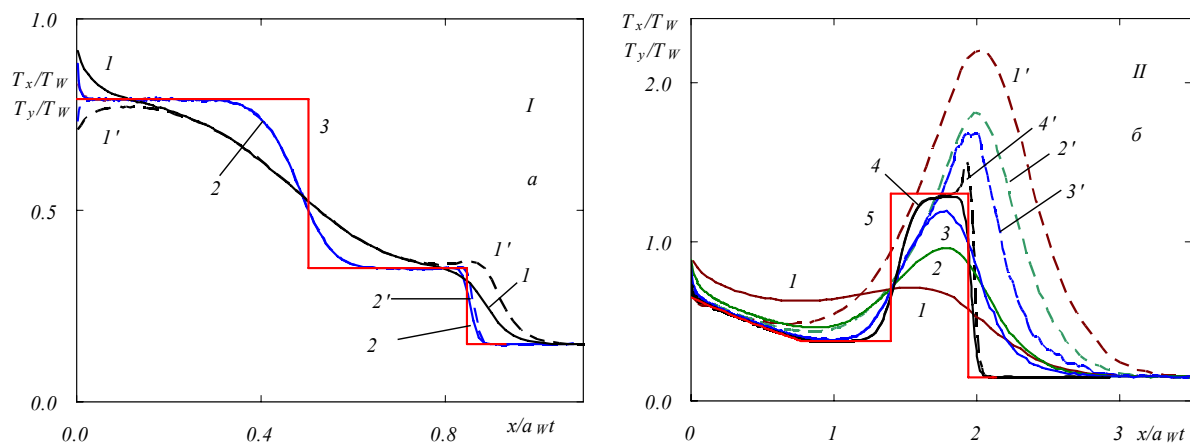


Рис. 9 Распределение безразмерных температур T_x/T_W и T_y/T_W в волне испарения для различных времён разлёта, а – режим I: 1-2 $\tau=33, 330$; 3 - невязкое решение, б – режим II: 1-4 - $\tau=13, 67, 330, 2700$; 5 - невязкое решение. Индексы со штрихом относятся к T_x , без штриха к T_y .

На рис 9 в координатах $x/a_w t$, приведены кривые отношений температур T_x/T_W и T_y/T_W для нестационарных решений при различных временах разлета.

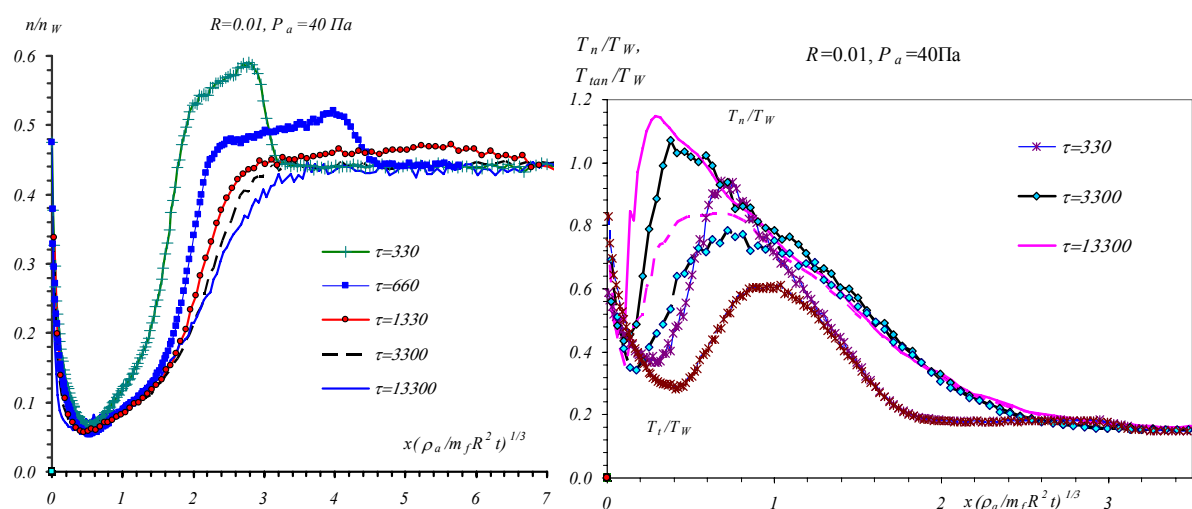


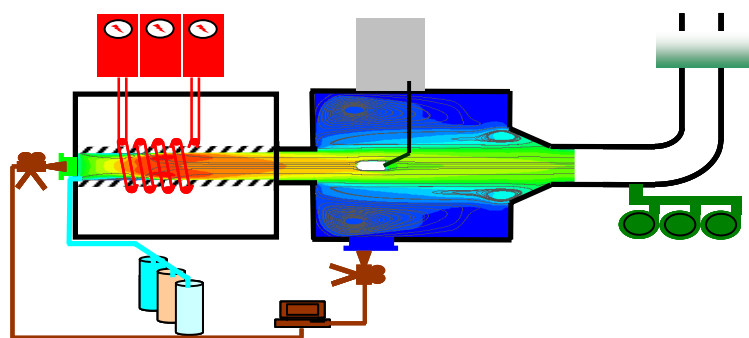
Рис. 10 Зависимость плотности (слева) и температуры (справа) от автомодельной координаты в волне сублимации для частицы диаметра $R=0.01\text{м}$, $P_a=40\text{Па}$.

На рис. 10 слева показана зависимость плотности (слева) и температуры (справа) от автомодельной координаты $\xi = x / (m_f R^2 t / \rho_a)^{1/3}$ для частицы диаметра $R=0.01$ м. Скорость распространения переднего фронта ударной волны (УВ) пропорциональна времени $x \sim t$, скорость распространения второй УВ зависит от времени по закону $x \sim t^{1/3}$. Аналогичный вывод полученный на основе упрощённого уравнения Больцмана, приведён в работах Титарева В.А. и Шахова Е.М.

Четвёртая глава посвящена исследованию процесса испарения гранул порошка и капель жидкости в потоке высокотемпературного разреженного газа с помощью метода ПСМ. Дано описание перспективного плазмохимического способа нанесения покрытий и получения наноструктурированных материалов, основанного на испарении (сублимации) исходного материала (мелкодисперсного порошка, жидкости) в потоке плазмы в ВЧ-плазмотроне с последующей конденсацией паров на охлаждаемой подложке, либо на взаимодействии плазмообразующих газов непосредственно с поверхностью подложки.

Преимуществами использования ВЧ-плазмотрона для получения наночастиц являются: отсутствие ограничений по вкладываемой мощности и связанное с этим существенное увеличение производительности; возможность работы с исходными химическими веществами в различных агрегатных состояниях (порошки, газы, жидкости); простота подготовки смесей исходных материалов с катализаторами; прохождение процесса формирования наноструктур на значительном удалении от зоны воздействия высокочастотного электромагнитного поля и излучения разряда; возможность дистанционной диагностики основных параметров, определяющих процесс формирования наноматериалов, в частности спектральные измерения состава и температуры газа совместно с подаваемым материалом (через окна, имеющиеся в рабочей части установки); возможности оптимизации процесса за счет независимого регулирования давления, энерговклада, соотношений расходов плазмообразующего газа, углеродосодержащего вещества и катализатора.

Схема установки с ВЧ-плазмотроном приведена на рис. 11. Действующая в ЦНИИмаш установка У13ВЧП имеет следующие рабочие



параметры: мощность – 1000 кВт, частота генератора – 440 кГц, давление смеси газов – 10...200 мбар, температура смеси газов – 4000...11000К.

Рис. 11. Схема установки ВЧ-плазмотрона

Используемые газы - Ar, He, N₂, воздух, CO₂, H₂ и др., расход плазмообразующего газа – 5-30 г/с, расход исходного вещества – до 3 г/с, диаметр кварцевой разрядной камеры – 180 мм, размеры рабочей части – 0.8×0.8×0.8 м.

При использовании в качестве исходных химических веществ порошков, для возможно более полного фазового превращения - сублимации углеродных частиц или плавления и испарения металлов необходимо правильно выбрать их размеры, оптимизировать способ подачи частиц в плазменный поток. Кроме того, выход конечного продукта (например, фуллеренов или УНТ), может зависеть от состава плазмообразующего газа и параметров плазменной струи (температуры, скорости, давления и т.д.).

Для определения скорости испарения необходимо решать уравнения движения, изменения энергии и массы для испаряющейся частицы:

$$\rho_s V_p \frac{du}{dt} = -\frac{1}{2} C_x S_m \rho_g (u - U_f)^2$$

$$\rho_s C_{PS} V_p \frac{dT}{dt} = \left(q - \varepsilon \sigma T^4 - \dot{m}_w E_s \right) S_p$$

$$\rho_s \frac{dV_p}{dt} = \dot{m}_w S_p$$

где u и T – скорость и температура частицы, q – поток тепла к частице, $\varepsilon \sigma T^4$ – радиационный поток тепла, \dot{m}_w - поток массы от частицы, возникающий

при её испарении (сублимации), E_S – теплота испарения (сублимации) материала, V_p и S_p – объём частицы и площадь её поверхности, S_m – площадь миделева сечения для частицы, C_X – коэффициент сопротивления частицы в потоке. Уравнения справедливы при следующих предположениях: частицы равномерно прогреты (что подтверждают проведенные оценки); пренебрегается радиационными тепловыми потоками на частицу и нагревом частиц электромагнитным полем.

Унос массы материала с поверхности частицы, обусловленный процессом испарения \dot{m}_{FM} , можно оценить в приближении свободномолекулярного потока, используя формулу Кнудсена-Ленгмюра с пренебрежением обратным потоком конденсации:

$$\dot{m}_{FM} = \frac{\alpha_e}{4} \sqrt{\frac{8m_p}{\pi k T_w}} P_w(T_w)$$

где α_e – вероятность адсорбции молекул испаряемого вещества частицей порошка (коэффициент прилипания к поверхности), T_w – температура поверхности частицы, m_p – масса молекул испаряющегося материала, $P_w(T_w)$ – давление насыщенных паров материала частицы:

$$P_w(T_w) = A(T_w) \exp(-T_s/T_w),$$

где $A(T)$ – слабая функция от температуры. При сублимации углерода (графита) сублимирующие молекулы углерода имеют параметры, усреднённые по всем фракциям (от C_1 до C_{18}), с молекулярным весом 24 г/моль (соответствует молекуле C_2) и энергией сублимации $E_S = 1.2 \times 10^{-18}$ Дж на одну частицу, что соответствует величине 30 МДж/кг с давлением насыщенных паров $P_w(T) = 5 \times 10^{14} \exp(-90000/T)$ Па. Давления насыщенного пара других исследованных веществ даны в [4].

Тепловой поток к поверхности частицы для свободномолекулярного течения при скорости потока относительно частицы $U_f=0$:

$$q_{FM} = \frac{\alpha_w}{2} \sqrt{\frac{8kT_f}{\pi m_g}} P \left(1 - \frac{T_w}{T_f} \right) - 2kT_w \dot{m}_{FM}$$

где α_w – коэффициент аккомодации поступательной энергии при столкновении молекулы с поверхностью (как правило, $\alpha_w \sim 1$), m_g – масса молекул буферного газа.

При малых числах Маха $M \ll 1$ выражение для коэффициента сопротивления в свободномолекулярном приближении имеет вид

$$C_X = \frac{1}{3U} \sqrt{\frac{8kT_f}{\pi m}} \left(8 + (1 - \alpha_e) \alpha_w \pi \sqrt{\frac{T_w}{T_f}} \right)$$

В общем случае для определения \dot{m}_{FM} , q_w , C_X необходимо решать задачу внешнего обтекания частиц порошка. Для характерных условий экспериментов в ВЧ-плазмотроне $\lambda \sim 25$ мкм. При $D = 1 \dots 100$ мкм число Кнудсена меняется в пределах $Kn = \lambda/D = 0.25 \dots 25$, и течение около частиц с размерами, меньше 20 мкм, фактически является свободномолекулярным ($Kn > 3$), а для частиц с размерами 30 ÷ 100 мкм реализуется переходный режим течения от сплошной среды к свободномолекулярному ($0.01 < Kn < 3$). Переходная область представляет наибольшую сложность для расчётов, для решения задачи внешнего обтекания либо решают уравнения для сплошной среды с граничными условиями скольжения (Scott Carl D., Тирский Г.А.), либо уравнения Больцмана (Коган М.Н., Абрамов А.А., Анисимов С.И., Шахов Е.М.). В данной работе для исследования переходного режима используется метод ПСМ.

На рис. 12 представлены результаты численного моделирования: безразмерный тепловой поток q/q_{FM} , поток массы от частицы m_f/m_{FM} и поток массы из газовой фазы на поверхность частицы m_b/m_{FM} , где Q_{FM} и m_{FM} – тепловой поток и поток массы для свободномолекулярного потока. Расчёты проводились при двух различных значениях вероятности адсорбции молекул углерода на поверхности α_e : $\alpha_e = 1$ (сплошная линия) и $\alpha_e = 0.5$ (прерывистая линия). Видно, что с точностью до 20% $q/q_{FM} \sim 1$ для частиц вплоть до 200 мкм. Поток массы от поверхности частицы в газовую фазу $m_f/m_{FM} \sim 1$ (с точностью до 5%). Предположение о том, что обратным потоком молекул из газовой фазы на поверхность частицы можно пренебречь, по сравнению с прямым потоком m_f , оправдано лишь для

частиц с размерами $D < 30 \mu\text{m}$. Для частиц меньших 200 мкм пренебрежение обратным потоком даёт погрешность $\sim 20\%$. Проведенный анализ показал, что для определения потоков массы и энергии от частицы при её испарении (сублимации) можно использовать формулы для свободномолекулярного потока при числах Кнудсена $\text{Kn} > 0.25$.

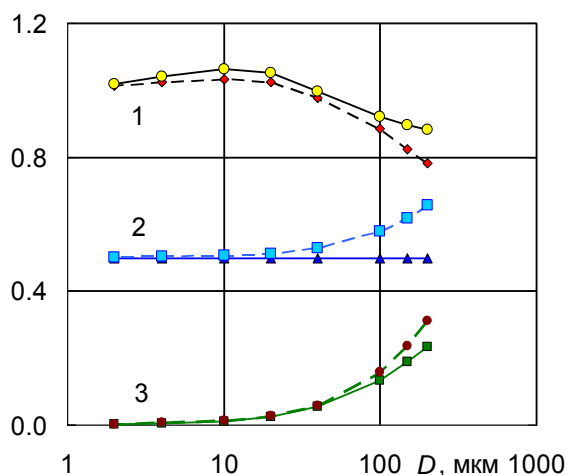


Рис. 12.

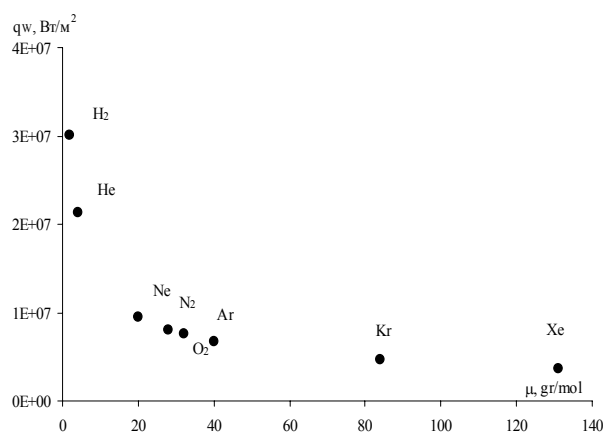


Рис. 13.

В свободномолекулярном режиме тепловой поток обратно пропорционален (рис.13) массе молекул. Следовательно, для увеличения теплового потока к испаряющимся частицам необходимо использовать газ с минимальным молекулярным весом, т.е. гелий или водород.

На основе численного моделирования обтекания сферы потоком высокотемпературного газа был определён коэффициент сопротивления C_x . На рис. 14 приведена зависимость коэффициента сопротивления от скорости частиц для свободномолекулярного потока при малых числах Маха, сплошная линия расчёт, маркеры – численное моделирование методом ПСМ. Видно, что формула для свободномолекулярного потока является хорошей аппроксимацией для малых чисел Маха. Из рис. 14 следует, что формула для коэффициент сопротивления в приближении Стокса для сферы $C_x = 24/\text{Re}$ на порядок завышает коэффициент сопротивления и не может использоваться для расчётов движения частиц порошка и капель жидкости в плазменном потоке ВЧ-плазмотрона.

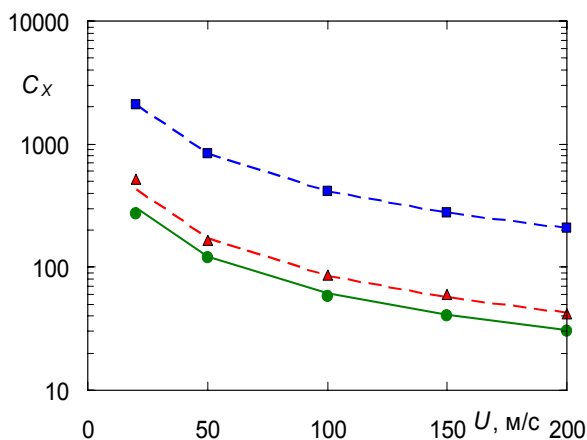


Рис. 14. Коэффициент сопротивления при малых числах Маха: ▲ - диффузное рассеяние молекул, ● - зеркальное рассеяние, ■ - приближение Стокса

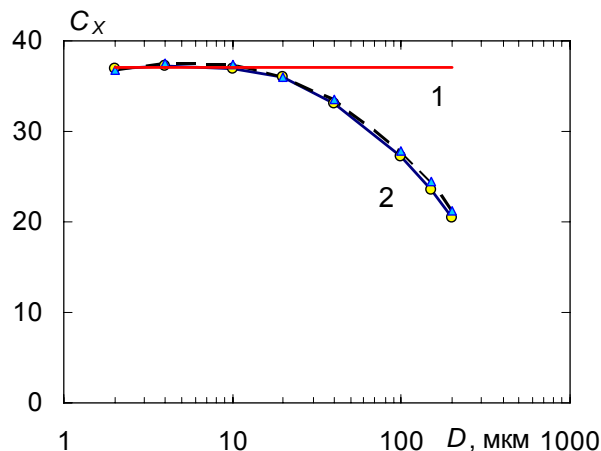


Рис. 15. Коэффициент сопротивления для разных диаметров частиц: 1 – свободномолекулярный поток, 2 – расчёт.

На рис. 15 показан коэффициент сопротивления для разных диаметров частиц: 1 – свободномолекулярный поток, 2 – численное моделирование методом ПСМ. Сплошная линия соответствует вероятности адсорбции молекул углерода $\alpha_e=1$, прерывистая линия - $\alpha_e=0.5$. Видно, что формула для коэффициента сопротивления, полученная для свободномолекулярного потока, может быть использована при $D < 30$ мкм. Для свободномолекулярного течения коэффициент сопротивления не зависит от размера частиц.

Подстановка полученных потоков массы и энергии, а также коэффициента сопротивления в уравнения движения, изменения энергии и изменения массы полностью замыкает задачу об испарении материала.

На рис. 16 для частиц углерода различного начального диаметра приведено изменение радиуса (слева) и температуры (справа) в зависимости от пройденного пути. Расчеты проводились при условиях характерных для ВЧ-плазмотрона ($P_f = 10^4$ Па, $T_f=10^4$ К, $U_f = 100$ м/с). В частности, видно, что для испарения большей части массы подаваемого в ВЧ-плазмотрон порошка графита желательно использовать частицы

размером $D \leq 30$ мкм или увеличивать расстояние от индуктора до сажеуловителя.

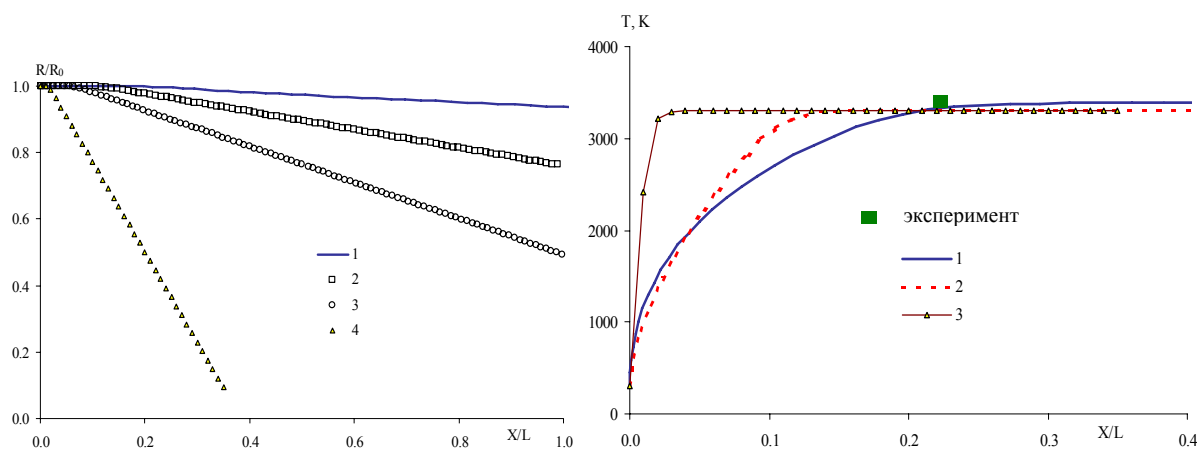


Рис. 16. Изменение радиуса (слева) и температуры (справа) частицы углерода для различных начальных диаметров D : 100 (1), 10 (2), 5 (3), 1 (4) мкм.

Из-за потерь тепла, связанных с излучением и уносом массы с поверхности, температура выходит на постоянное значение $T_{\infty} \sim 3300$ К и больше не изменяется. Это значение температуры было подтверждено экспериментально (~ 3100 К). Температура частиц углерода определялась на основе снятого спектра потока плазмы с частицами углерода и атомами (в малой концентрации) углерода с помощью спектрометра Maya 2000-Pro, работающего в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм с разрешением 1 нм (Пластинин Ю.А. с сотрудниками). На спектральной кривой можно выделить спектр чёрного тела с наложенными на него спектральными линиями плазмы аргона. С учётом того, что степень черноты частиц углерода $\varepsilon \sim 1$, можно экспериментально определить температуру частиц.

На рис. 17 представлена зависимость равновесной температуры от температуры кипения (сублимации) для различных материалов. Равновесная температура T_{eq} оказывается меньше температуры кипения T_S и зависит от неё в среднем как $T_{eq} = 0.7T_S$.

На рис. 18 показана зависимость минимального диаметра частиц порошка, необходимого для полного испарения частиц, от энтальпии

фазового перехода из твёрдого в газообразное состояние для различных материалов в условиях в ВЧ-плазмотроне $P=10^4$ Па, $T\sim 10^4$ К, $U\sim 100$ м/с.

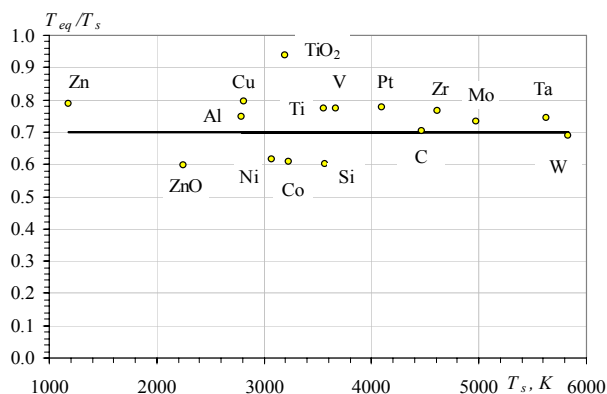


Рис. 17. Равновесная температура испаряющихся частиц порошка

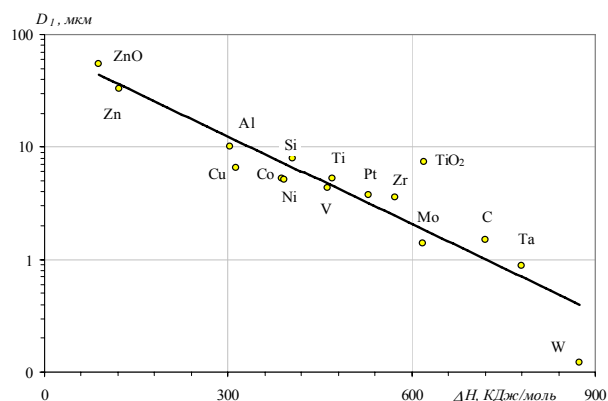


Рис. 18. Минимальный диаметр полного испарения частиц порошка

Основной интерес представляет скорость испарения частиц порошка, летящих близко к оси симметрии потока, так как они формируют исследуемые покрытия. Расчёты проводились для постоянных условий в плазме, так как на оси симметрии потока изменение газодинамических параметров не столь велико.

Проведённые оценки показывают, что нагрев частиц за счёт электромагнитного поля мал по сравнению с нагревом от газа. Тепловой поток за счёт явления термоэлектронной эмиссии будет играть заметную роль в энергетическом балансе при температурах частиц превышающих 3500 К, т.е. для очень тугоплавких материалов.

В шестом параграфе четвёртой главы обсуждается вопрос о возможности использования метода PIV для диагностики течения в ВЧ-плазмотроне. Метод PIV (Particles Image Velocimetry) предназначен для визуализации распределения скорости в потоке газа или жидкости. В основе метода лежит наблюдение за ультрадисперсными частицами, которые добавляются в поток. Если частицы достаточно мелкие, они принимают скорость потока. Анализируя снятые на высокоскоростную видеокамеру треки частиц, можно вычислить их скорость, а, следовательно, и скорость потока. На кадрах экспериментов с добавлением порошка графита в

плазму аргона отчётливо видны треки частиц. Нет необходимости подсвечивать частицы лазером, так как они сами по себе являются хорошим источником излучения.

Применимость метода PIV для плазмотронов не очевидна. Любой материал, поступивший в струю плазмы неминуемо начнёт испаряться.

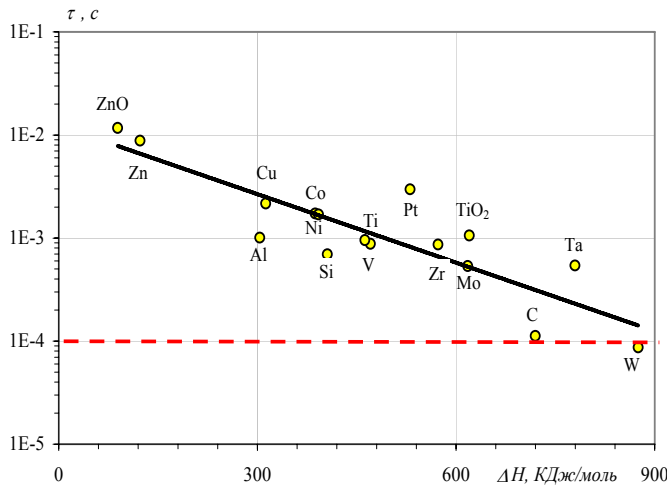


Рис. 19. Зависимость характерного времени воспринимаемости скорости потока от энтальпии испарения для различных материалов

Для применения метода PIV в условиях плазменного потока необходимо соблюсти два противоположных условия: частицы порошка, добавляемые в поток, должны быть достаточно мелкими, чтобы воспринимать скорость потока; частицы за время прохождения исследуемой области течения не должны полностью испариться.

Для испаряющихся сферических частиц, движущихся с малыми числами Маха, уравнение движения можно переписать в виде

$$\frac{du}{dt} = -\frac{u - U_f}{\tau}, \quad \frac{1}{\tau} = \frac{\rho_g}{4D\rho_s} \sqrt{\frac{8kT_f}{\pi m}} \left(8 + \alpha_w \pi \sqrt{\frac{T_w}{T_f}} \right)$$

где τ – характерное время, за которое частица порошка воспринимает скорость потока.

На рис. 19. показана зависимость характерного времени выравнивания скорости потока и скорости частиц τ от энтальпии испарения для различных материалов. Время τ пропорционально диаметру частиц, поэтому в качестве диаметра взят диаметр, в 10 раз превышающий минимальный диаметр полного испарения. Характерное время движения потока в ВЧ-плазмотроне определяется отношением характерной длины разрядной и рабочей камер ВЧ-плазмотрона к характерной скорости потока $t \sim L/U \sim 10^{-2}$ с. Время τ должно быть по крайней мере в 100 раз

меньше t , т.е. $\tau \sim 10^{-4}$ с. Из рис. 19 видно, что существуют тугоплавкие материалы (например, вольфрам, графит), удовлетворяющие указанным выше условиям. Таким образом, на основе численных расчётов показана принципиальная возможность использования метода PIV в ВЧ-плазмотронах.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

В диссертации с использованием метода ПСМ рассмотрены задачи об испарении порошков и жидкостей в потоке высокотемпературного газового потока, а также особенности распространения неравновесной нестационарной волны сублимации. Основными выводами по итогам диссертационной работы является следующее:

1. Разработан метод численного моделирования нестационарных, неравновесных процессов испарения и сублимации материалов в рамках метода прямого статистического моделирования Монте-Карло.
2. Проведены верификация и валидация метода и программы расчёта и получены результаты: применение уравнений Навье-Стокса с граничными условиями скольжения адекватно для моделирования переходного режима течения газа при сдвиге решения на толщину слоя Кнудсена, получены скорости испарения и коэффициент сопротивления сферических частиц в потоке высокотемпературного газа.
3. Рассмотрена задача о распространении нестационарной волны сублимации для двух режимов испарения: дозвукового и сверхзвукового. При сверхзвуковом режиме истечения в среду со сколь угодно малой, но конечной плотностью, за передним фронтом образуется горячий слой с температурой, намного превышающей температуру испарения, и предельный случай такого режима качественно отличается от случая испарения в пустоту в среде с заранее выбранной плотностью равной нулю (парадокс двух решений). Нормальная и тангенциальная слагаемые температуры в сверхзвуковом режиме могут значительно отличаться друг от друга.

4. Решена задача о движении частиц мелкодисперсного порошка и капель жидкости в потоке высокотемпературного газа, показано, что для нанотехнологических приложений в условиях струй ВЧ-плазмотрона уравнения Навье-Стокса неприменимы и необходимо либо использовать формулы для свободномолекулярного потока при достаточно больших числах Кнудсена, либо непосредственно решать уравнения Больцмана с помощью метода ПСМ.

5. Эффективность процесса испарения частиц порошка растет с увеличением энерговклада (температуры плазмы), давления газа, использованием плазмообразующих газов с меньшей молекулярной массой и уменьшением размеров частиц порошка. Добавление водорода к буферному инертному газу позволяет заметно увеличить плотность теплового потока к испаряемым частицам порошка. Расчётным путём показано, что плотность мощности (удельный тепловой поток), подводимая к частицам порошка в плазменном потоке, может составлять до 20 МВт/м^2 и более, что позволяет испарять в ВЧ-плазмотронах частицы углерода, а также самые тугоплавкие металлы, сплавы, керамики и т.д.

6. На основании численных расчётов показана принципиальная возможность использования метода PIV для диагностики потока плазмы в ВЧ-плазмотронах с использованием некоторых тугоплавких материалов, в частности, углерода и вольфрама.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК России

1. Власов В.И., Залогин Г.Н., Кусов А.Л. Сублимация частиц углерода в плазменном потоке, генерируемом в высокочастотном индукционном плазмотроне. Журнал Технической Физики, 2007, том 77, вып. 1, с. 30-37.
2. Кусов А.Л., Лунев В.В. О нестационарном разлёте разреженного газа при испарении конденсированного материала с его перегретой поверхности. Изв. РАН. МЖГ. 2012, №4, с.130-144.

3. Кусов А.Л., Лунев В.В. Применение метода Прямого Статистического Моделирования Монте-Карло при решении задачи о нестационарном разлёте разреженного газа в случае его испарения с перегретой поверхности материала в вакуум. Космонавтика и ракетостроение, 2010, №1(58), с. 36-45.

4. Кусов А.Л. Решение задачи испарения материалов в потоке плазмы инертного газа для оптимизации плазмохимического способа производства наноструктурированных материалов и покрытий. Перспективные материалы. Из-во ООО “Интерконтакт-Наука”. 2011. № 11. С. 25-36.

5. Власов В.И., Залогин Г.Н., Кусов А.Л., Красильников А.В., Погорнева Т.М. Использование высокочастотных индукционных плазмотронов для промышленного получения наноструктурированных материалов и нанесения покрытий. «Интеграл». Из-во ООО «Энергоинвест» 2009, №1(45), с. 16-18.

Статьи в профессиональных журналах и научных сборниках

6. Власов В.И., Залогин Г.Н., Кусов А.Л. К обоснованию плазмохимического способа получения углеродных наноструктур в потоке ВЧ-плазмотрона. Физико-химическая кинетика в газовой динамике, 2008, №7, С.30-38. www.chemphys.edu.ru/pdf/2008-09-01-033.pdf

Тезисы докладов на научных конференциях и форумах

7. Кусов А.Л. Исследование слоя Кнудсена методом прямого статистического моделирования Монте-Карло. // Тез. Докл. На XLV Научн. Конф. МФТИ, 2002, т.3, с.13.

8. Власов В.И., Кусов А.Л. Прямое статистическое моделирование сублимации при малых числах Кнудсена. // Тез. Докл. На XLVI Научн. Конф. МФТИ, 2003, т.3, с.82-83.

9. Кусов А.Л. Построение физической и математической моделей процесса получения наноматериалов путём сублимации порошков в плазменном потоке. // Сб. тез. докл. участников межд. конкурса научных работ молодых учёных в области нанотехнологий. Межд. форум по нанотехнологиям, 2008, Москва, Экспоцентр, с. 539-541.

10. Власов В.И., Залогин Г.Н., Красильников А.В., Кусов А.Л. Применение высокочастотных индукционных плазмотронов для получения наноструктурированных материалов и покрытий различных типов // Сб. тез. докл. научн.-техн. секций межд. форума по нанотехнологиям, 2008, Москва, Экспоцентр, с. 307-309.
11. Кусов А.Л. Физическая и математическая модели процесса получения наноматериалов сублимацией порошков в плазменном потоке. // Мат. XVIII Научн.-техн. конф. молодых учёных и специалистов, 2008, РКК “Энергия” им. С.П. Королёва, 2010, Ч2, с.39-42.
13. Кусов А.Л. Фрактальный анализ топологии поверхности покрытий, нанесённых плазмо-химическим способом в высокочастотном индукционном плазмотроне. // Труды 54 научн. конф. МФТИ “Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе”. Аэрофизика и космические исследования, 2011, Долгопрудный Моск. обл., МФТИ, с. 47-48.

Подписано к печати 05.04.2013. Заказ №12-2013. Тираж 80 экз.

Отпечатано на ризографе Института проблем механики
им. А.Ю. Ишлинского РАН
119526 Москва, проспект Вернадского д. 101-1