

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РАЗРЯД В ЭЛЕКТРОЛИТАХ – ИСТОЧНИК НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Д.И. Словецкий, С.Д. Терентьев

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект 29, slovetsk@ips.ac.ru*

Введение

Электролитная плазма, генерируемая электрическими разрядами между двумя твердыми электродами, погруженными в жидкий электролит, возникает при условии неравенства площадей поверхности электродов $S_1 > 5 S_2$. При плавном увеличении постоянного напряжения вначале происходит пропорциональное увеличение силы тока, соответствующее электролизу соли. При некотором критическом значении $U > 30-80$ В при любой полярности напряжения начинается бурное выделение пузырьков газа у поверхности меньшего электрода, называемого активным, сопровождающееся снижением средней силы тока. При дальнейшем увеличении напряжения вокруг активного электрода образуется тонкая сплошная светящаяся плазменная оболочка, через которую течет стационарный электрический ток, то есть происходит электрический разряд. Протекающий через плазменную оболочку электрический ток может обеспечить нагрев активного электрода от 100°C вплоть до температуры плавления его материала. При выключении напряжения происходит быстрый спад температуры (<10 с) за счет охлаждения электрода жидким электролитом. Поэтому первоначально электролитно-плазменные разряды использовались в основном для нагрева деталей в целях их термической обработки и закалки, приводящей к повышению твердости и износостойкости поверхности.

Преимущества такого способа состоят в малых энергозатратах при больших скоростях автозакалки, возможности зонной обработки поверхности особенно больших деталей, простоте реализации и высокой экологичности процессов, поскольку в качестве электролитов используются водные растворы солей. Исследования химического и фазового состава деталей, обработанных в электролитной плазме, показали, что при нагреве деталей наряду с закалкой происходит химическая модификация поверхностных слоев металлов элементами, содержащимися в составе электролита. Изменяя состав электролита, можно проводить азотирование, нитроцементацию, сульфидирование, борирование, карбидизацию и другие типы модификации с большими скоростями (10-100 мкм/мин), значительно превышающими характерные скорости соответствующих классических термических газофазных и электролитических процессов.

Оптимизация процессов электролитно-плазменной модификации потребовала детальных исследований параметров разрядов: их вольт-амперных характеристик, закономерностей теплопередачи и нагрева активных электродов, баланса тепла, выделяющегося в разряде, объеме электролита и металлического активного электрода и на поверхности электрода [1]. Несмотря на многочисленные исследования и практические применения, до сих пор нет единого мнения о толщине газовой оболочки, природе разряда и его основных параметрах.

Данный доклад посвящен исследованию внутренних параметров плазмы - распределения потенциала, толщины оболочки-длины разряда, приведенной напряженности электрического поля в плазме, плотности и энергии электронов, температуры газа, а также обобщению полученных данных, приведших доказательству **неравновесности электролитной плазмы при атмосферном давлении.**

Эксперимент

Разряд зажигался при напряжении на электродах от 60 до 180 В и силе тока 3 –5 А на активном катоде в виде стержня диаметром 5 мм, погруженном на глубину 6 мм в

электролит- водный раствор Na_2CO_3 с концентрацией 5 - 15 вес % вместе с анодом, имевшим форму кольца с внутренним диаметром 50 мм высотой 20мм с изолированной внешней поверхностью. Electroды были изготовлены из нержавеющей стали 12X18H9T. Измерялись напряжение между электродами, сила тока, температуры электролита вблизи неподвижного зонда и стали в центре активного электрода. Распределение потенциала в плазме и толщина плазменной оболочки измерялись с помощью электрических зондов. Подвижный зонд диаметром 30 мкм перемещался с постоянной скоростью 0,6 мкм/с от неподвижного зонда к активному электроду – катоду и обратно с помощью реверсивного микрометрического двигателя. Регистрировалась разность потенциалов между зондами с помощью потенциометра с внутренним сопротивлением 100кОм относительно неподвижного электрода, располагавшегося на расстоянии 2 мм от катода за пределами светящейся зоны разряда. Фотографировались также спектры излучения разряда с помощью оптического спектрографа ИСП-28. Щель располагалась перпендикулярно образующей активного электрода, регистрация велась сверху в вертикальном направлении вдоль электрода. Кроме того, проводился хроматографический анализ состава газов, выходящих из зоны активного электрода и отбираемых с помощью специального приспособления.

Результаты и обсуждение

При возникновении пузырькового кипения вокруг активного электрода наблюдались большие пульсации силы тока и потенциалов зондов. Их амплитуда значительно уменьшалась при разогреве активного электрода свыше 470°C и установлении режима пленочного кипения путем увеличения разности напряжений на электродах [1]. Оно сопровождалось резким снижением силы тока с 10- 15 А до 3-4,5 А в зависимости от концентрации электролита (10-15% соды) и перераспределением потенциалов в зазоре между электродами - большая часть напряжения начинает падать на тонкой газовой светящейся оболочке вокруг активного электрода.

Расстояние от активного электрода, на котором начиналось изменение потенциала, измеренное подвижным зондом, увеличивалась от 0,5 до 1,3 мм по мере увеличения разности напряжений между неподвижным зондом и катодом (падения напряжения на разряде) от 70 до 120 В. Плотность тока разряда при этом практически не изменялась и составляла от 3 до 4,5 А/см² при концентрациях соды в электролите от 10 до 15% и полном напряжении между твердыми анодом и катодом ячейки 110-180 В, соответственно. При перемещении зонда от неподвижного электрода к активному электроду вначале наблюдалось медленное повышение разности потенциалов от 0 до 14-15 В, сменявшееся на расстоянии 2,3 мм от неподвижного зонда резким линейным ростом с расстоянием вплоть до касания зонда с активным электродом, при котором наблюдался небольшой скачок потенциала – менее 20 В. Зона резкого изменения потенциала характеризуется постоянством напряженности электрического поля и отождествляется с положительным столбом разряда. Измеренные значения варьировались в диапазоне $5 \cdot 10^3$ - $11 \cdot 10^3$ В/см. Ширина положительного столба составляла 50-120 мкм.

Из полученных данных были также оценены значения приэлектродных падений потенциала– между жидким анодом-электролитом и плазмой $\Delta U_a < 14$ В, а между плазмой и катодом $\Delta U_k < 20$ В. Такие значения характерны для электродуговых разрядов при атмосферном давлении.

Температура газа в разряде определялась из анализа зависимости температуры нагрева активного электрода от мощности разряда. Нами ранее было показано [1], что она повторяет зависимость температуры нагрева электрическим током проволок при кипении тонкого приповерхностного слоя воды в сосуде с большим объемом: при повышении мощности наблюдается вначале пузырьковое кипение в тонком слое, после перехода через критическое значение удельной мощности скачком переходящее в пленочное кипение. При пузырьковом кипении температура нагреваемого тела близка к

температуре кипения воды, а при переходе в пленочное кипение она скачком увеличивается за счет резкого снижения коэффициента теплоотдачи к жидкости. Из полной аналогии картины следует вывод, что активный электрод, как и проволоочка охлаждается (а не нагревается) за счет теплообмена с окружающей средой- в данном случае с газовой оболочкой, с которой он непосредственно соприкасается. Следовательно температура газа в разряде всегда ниже температуры активного электрода. Температура электролита на расстоянии 2 мм от газовой разрядной оболочки при любой температуре активных электродов не превышает температуры кипения воды. Таким образом, средняя температура газа в разряде равна половине суммы температур кипения воды и поверхности активного электрода. Поскольку температура активного электрода не превышала 1500 К при максимальной мощности разряда, то средняя температура газа не превышала в экспериментах 900°К, а минимальная – 390°К.

Приведенные напряженности электрического поля в плазме, рассчитанные с использованием измеренных напряженностей поля и температур газа, составляют от $4,7 \cdot 10^{-16}$ до $1,1 \cdot 10^{-15}$ В·см². С использованием зависимости параметров электронов от величины приведенного поля для плазмы паров воды [2,3], были оценены: характеристическая энергия электронов $\varepsilon_{\text{хар}} = 3-4$ эВ, скорость дрейфа $0,3-1,3 \cdot 10^7$ см/с, а затем и концентрация электронов в столбе разряда при плотности тока $3-4,5$ А/см² - $n_e = (2-6) \cdot 10^{12}$ см⁻³. Степень ионизации газа составляет $\alpha = 10^{-7}-10^{-6}$. Функция распределения электронов по энергиям при таких степенях ионизации сильно отличается от равновесной Максвелловской [3,4] и средние энергии электронов составляют 3,5 - 4,5 эВ. Параметры плазмы столба электролитного разряда при атмосферном давлении близки к параметрам столба тлеющего разряда при пониженных давлениях (менее 10 Па).

Большая величина энергии электронов подтверждается также видом спектров излучения разряда. В случае содового электролита в спектрах наряду с линиями излучения атомов натрия с энергией возбуждения $E_b = 3,4-4,3$ эВ наблюдаются полосы излучения молекул ОН. При разряде в растворе соляной кислоты в спектрах наблюдались линии излучения атома водорода H_α, H_β с энергией возбуждения более 12 эВ, а также линии, излучаемые возбужденными атомарными ионами хлора и атомами кислорода в анодной области разряда с $E_b > 13$ эВ [5]. Интенсивность спектров максимальна вблизи активного электрода - катода и монотонно падает при удалении от него, что соответствует снижению E/N вследствие уменьшения температуры газа при постоянстве напряженности электрического поля, несмотря на то, что молекулы, содержащие натрий, водород, углерод и кислород (H_2O, Na_2CO_3, HCl) и продукты их электролиза в жидкой фазе (H^+, OH^-, Cl^-) поступают в разряд со стороны электролита. Излучение нейтральных атомов и молекул – фрагментов исходных молекул электролита свидетельствует о высокой скорости диссоциации в самом газовом разряде. Хроматографический анализ осушенных газов, выходящих из области активного электрода, показал, что на катоде в содовом электролите основными компонентами являются водород H_2 (83%) и CO_2 (15%), а CO (<1%), O_2 (<1%). В случае других электролитов, состав продуктов несколько менялся: в $Na_2S_2O_3$ наблюдались небольшие примеси H_2S (0,15%) в водороде, а в $(NH_4)_2SO_4$ основными компонентами были водород (70%), NO (23%), O_2 (6%) малыми примесями NH_3 (0,4%) и H_2S (0,15%). Одновременный отбор и анализ газов, выходящих с анода, показал, что их состав аналогичен составу анодного газа при обычном электролизе в тех же электролитах.

Полученные данные позволили оценить скорости физико-химических процессов в плазме электролитного разряда в содовом электролите при напряжении на разряде 120 В и плотности тока $4,5$ А/см², $E/N = 8 \cdot 10^{-16}$ В·см². В частности, скорость диссоциации молекул воды электронным ударом с образованием атомов водорода и молекул гидроксила составила $3 \cdot 10^{21}$ см⁻³·с⁻¹, а скорость ионизации молекул и атомов натрия меньше по крайней мере на порядок величины. Согласно оценкам характерное время диффузии к поверхности активного электрода и гетерогенной рекомбинации атомов водорода на

металле значительно меньше характерного времени объемной рекомбинации. Поэтому гибель атомов водорода происходит в основном на поверхности активного электрода и жидкого анода.

Полученные экспериментальные и расчетные данные и оценки позволили выяснить механизм нагрева активного электрода. Тепловой поток на поверхность активного анода от разряда складывается из потока заряженных частиц (произведение плотности тока на катодное падение напряжения - менее 90 Вт/см^2), и потока тепла, выделяющегося вследствие рекомбинации атомов водорода, который согласно оценкам может составлять до $500 \text{ Вт/см}^2 \text{ с}^{-1}$. Сравнение с мощностью разряда (540 Вт/см^2), расходуемой на нагрев электрода и электролита [1], показывает, что сумма этих источников вполне может объяснить нагрев и активного электрода и электролита, причем основную роль играет при этом рекомбинация нейтральных атомов и радикалов.

Таким образом, параметры плазмы столба электролитного разряда при атмосферном давлении близки к параметрам столба тлеющего разряда при пониженных давлениях (менее 10 Па), а величина приэлектродных падений потенциала значительно меньше значений характерных для тлеющего разряда при низких давлениях, и близка к значениям для дуговых разрядов при атмосферном давлении. Поэтому электролитно – плазменный разряд представляет собой новую форму газового разряда . отличную от всех известных. Сумма полученных данных по параметрам разряда с помощью электрических зондов, оптической спектроскопии, анализа физико-химических процессов, газообразных продуктов и баланса энергии позволяет сделать однозначный вывод о неравновесности плазмы электролитных газовых разрядов при атмосферном давлении.

Выводы

1. Электролитно-плазменный разряд является новой формой неравновесного газового разряда при атмосферном давлении.
2. Средняя энергия электронов составляет 3-5 эВ, а температура газа в положительном столбе разряда – не выше температуры плавления материала активного электрода ($<1700 \text{ К}$), степень ионизации $10^{-7} - 10^{-6}$, что характерно для тлеющих разрядов при пониженных давлениях в молекулярных газах.
3. Нагрев активного электрода происходит в основном вследствие рекомбинации на его поверхности нейтральных атомов водорода и гидроксильных радикалов, а также бомбардировки ионами, ускоренными в катодном падении потенциала, а установление стационарной температуры электрода обусловлено его охлаждением за счет отдачи тепла через газовую оболочку, в которой горит разряд, к электролиту. При этом наблюдается кризис кипения - переход от пузырькового к пленочному кипению.

Литература

1. *Словецкий Д.И., Терентьев С.Д., Плеханов В.Г. // ТВТ. 1986 г..Т. 24. № 2.С.353.*
2. *J.W.Gallagher, Beaty E.C., Dutton J, Pitchford L.C. //J.Phys.Chem.Ref.Data, 1983, v.12, 109.*
3. *Дубровин В.Ю. // Дисертация канд.хим.наук, Ивановский химико – технологический институт, г.Иваново.1983г.*
4. *Словецкий Д.И. «Механизмы неравновесных плазмохимических реакций» В кн. «Химия плазмы» Т.3, серии «Низкотемпературная плазма» . Новосибирск, «Наука».*
5. *1991г.. Гл. 3.С.94-140.*
6. *Сапрыкин В.Д. //Химия и физика низкотемпературной плазмы, Труды 1 межвузовской конференции по химии и физике низкотемпературной плазмы, изд. МГУ, 1971г., с.77.*