

А.И. Григорьев, С.О. Ширяева, В.В. Морозов

### О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА В ОКРЕСТНОСТИ ОПУЩЕННОГО В ЭЛЕКТРОЛИТ НАГРЕТОГО ЭЛЕКТРОДА

*Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,  
ул. Советская, 14, г. Ярославль, 150000, Россия*

1. Феномен сильного (до  $T \sim 1000$  К) разогрева электрода, опущенного в электролит, когда между электродом и электролитом приложена разность потенциалов ( $U \approx 100\text{--}200$  В) и в системе течет электрический ток большой величины (с плотностью  $j \sim 0,1\text{--}1$  А/см<sup>2</sup>), известен с конца XIX века и широко используется в различных технических и технологических приборах и устройствах (см., например, [1–5] и указанную там литературу). Тем не менее, большая часть проведенных количественных оценок выполнена лишь на техническом уровне строгости. До настоящего времени физические процессы, имеющие место при реализации данного феномена, во многом непонятны и их корректных теоретических моделей не существует. В частности, неясен физический механизм формирования электрического тока между электродом и электролитом (в нижеследующих построениях для определенности, говоря об электролитах, будем иметь в виду водные растворы электролитов).

Согласно существующим представлениям [1–4] толщина парогазовой оболочки, разделяющей нагреваемый электрод и электролит, мала ( $h \leq 100$  мкм), давление пара  $p$  превышает атмосферное  $p_*$  (на  $\Delta p \sim 0,1 p_*$ ), и при используемых разностях потенциалов  $U$  возможность зажигания стационарного электрического разряда не очевидна. В самом деле, из экспериментов с разрядами между металлическими электродами известно [6, 7], что при значениях величины произведения  $ph$  порядка единиц (где  $p$  измеряется в мм Нг,  $h$  – в см), как это имеет место при электролитном нагреве, разность потенциалов  $U$ , при которой зажигается стационарный разряд, существенно превышает 200 В для воздуха и чистых газов, из которых состоит воздух (для водяных паров данных нет), тогда как весь анализируемый феномен реализуется при  $U \leq 200$  В. В пользу тех же сомнений свидетельствует и факт наличия большой работы выхода электрона с поверхности воды ( $\approx 6,2$  эВ [8]), означающий весьма малую вероятность появления свободных электронов за счет автоэлектронной эмиссии у отрицательно заряженной поверхности электролита. Указанные обстоятельства не позволяют провести и корректных расчетов температуры парогазового слоя и нагреваемого электрода, хотя этому вопросу уделяется достаточно внимания [9, 10].

В нижеследующем изложении рассмотрим некоторые закономерности формирования электрического тока, текущего в системе в стационарном состоянии. Для определенности примем, что нагреваемый электрод поддерживается при положительном потенциале, а водный раствор электролита – при отрицательном.

2. Пусть плотность тока, текущего в системе в стационарном состоянии под действием разности потенциалов  $U$ , есть  $j$ . При этом носители отрицательного заряда – электроны и отрицательно заряженные ионы, которые могут эмитироваться заряженной поверхностью электролита, всю приобретаемую у электрического поля энергию  $eU$  (здесь  $e$  – заряд электрона) теряют в паровой оболочке, разделяющей электроды, на столкновения с нейтральными молекулами и положительно заряженными ионами. В итоге в объеме  $V = h \cdot 1$  см<sup>2</sup> ежесекундно выделяется тепловая энергия  $W = U \cdot j$ , идущая на испарение электролита и нагревание пара и электролита.

Анализ обсуждаемого процесса в рамках представлений о неравновесных термодинамических процессах показывает, что температура паровой прослойки  $T \approx 1500$  К, ее толщина  $h \approx 30$  мкм, а давление пара электролита у основания нагреваемого электрода превышает атмосферное  $\sim 3\%$ .

Отталкиваясь от этих значений физических параметров, рассмотрим возможные закономерности реализации электрического разряда между поверхностью жидкого раствора электролита и нагреваемым электродом. Следует отметить, что, несмотря на большое количество выполненных экспериментальных исследований, до сих пор никем не изучены особенности электрического разряда между поверхностью электролита и нагреваемым электродом (некоторые предварительные результаты получены в [5]). В этой связи до проведения специальных экспериментов ничего определенного об этом типе разряда сказать нельзя. В настоящее время с достоверностью можно утверждать следующее: разряд между поверхностью электролита и нагреваемым электродом является самостоятельным, реализуется в паровой среде при давлениях немного больших атмосферного и сравнительно малых значениях приложенной к разрядному промежутку разности потенциалов; ионы, эмитируемые заряженной поверхностью электролита, играют определяющую роль в формировании разряда, хотя и не могут обеспечить регистрируемую в экспериментах плотность электрического тока, изменяющуюся согласно имеющимся оценкам в пределах от 0,1 до 1 А/см<sup>2</sup>.

В связи с упоминавшейся выше большой работой выхода электронов с поверхности воды (водных растворов электролитов) традиционно в работах по исследованию электролитного нагрева с отрицательным потенциалом на электролите принято считать, что электрический ток между поверхностью электролита и нагреваемым электродом переносится отрицательными ионами, эмитированными с поверхности электролита [4, 9, 10]. Тем не менее, строгого расчета возможной величины плотности тока при таком виде носителей заряда до сих пор не было проведено из-за утилитарно-технического подхода к проблеме, и из-за ее сложности.

Если говорить о возможности попадания отрицательных ионов с поверхности электролита в паровую фазу, то существует только один физически обоснованный путь: полевое испарение ионов с термической активацией процесса [11]. Впрочем, термин «полевое испарение» подразумевает существенный вклад электрического поля в константу скорости испарения, который имеет место при напряженностях электрического поля вблизи поверхности, с которой испаряется ион,  $\geq 1$  В/нм. Согласно полученным выше оценкам напряженность электрического поля у поверхности электролита определится соотношением  $E \approx V/h \approx 50$  кВ/см. Очевидно, что поле такой величины не может обеспечить эффективного полевого испарения ионов и корректно говорить лишь о тепловом их испарении в присутствии слабого (в смысле вклада в константу скорости испарения) электрического поля. При этом роль поля сводится к удалению от поверхности электролита испарившихся ионов. Для эффективности теплового испарения ионов необходимо, чтобы энергия активации такого процесса была не велика: не намного превышала энергию активации теплового испарения молекулы растворителя, которая для водных растворов электролитов составляет  $\sim 0,42$  эВ. По-видимому, именно этот критерий и является основным в вопросе о природе электролита, в котором имеет место электролитный нагрев.

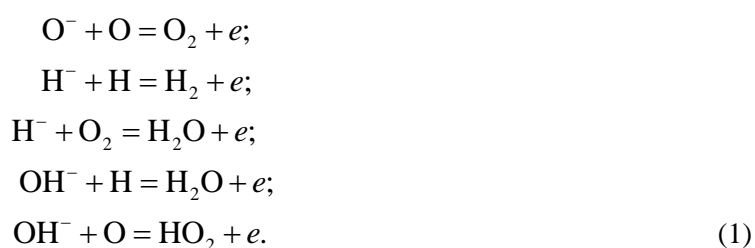
Так, на основе данных [11] энергию активации испарения иона  $\text{Cl}^-$  из раствора NaCl можно оценить в  $\approx 1,5$  эВ, что обеспечит появление отрицательных ионов у поверхности электролита со скоростью, намного порядков большей скорости появления электронов за счет автоэлектронной эмиссии. Испарению ионов из раствора электролита может способствовать и эффект резонансного поглощения сольватированными ионами на поверхности электролита ультрафиолетового излучения из разрядной плазмы ([12], с.181). При этом на время порядка десятка периодов осцилляций сольвата энергия поглощенного кванта света будет содержаться в сольвате, повышая его эффективную неравновесную температуру (под которой будем понимать меру энергии, приходящейся на 1 атом) на несколько сотен градусов. Такого кратковременного повышения локальной температуры в окрестности иона может оказаться достаточно для его теплового испарения на том же временном интервале.

Таким образом, можно утверждать, что с наибольшей вероятностью отрицательно заряженные ионы будут появляться у заряженной поверхности электролита за счет чисто теплового испарения. Но, тем не менее, тепловое испарение ионов при имеющихся согласно проведенным оценкам электрических полях не сможет обеспечить существование электрического тока с регистрируемыми в экспериментах плотностями  $j \sim [0,1-1]$  А/см<sup>2</sup>.

В самом деле, константа теплового испарения ионов даже при энергиях активации их испарения  $\sim 1$  эВ будет много меньше единицы (при учете локального неравновесного нагрева в случае поглощения ультрафиолетового кванта – порядка единицы), в то время как поверхностная концентрация однозарядных отрицательных ионов на поверхности электролита будет порядка  $U/4\pi h e \approx 2 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>. Следовательно, плотность тока ионов будет на много порядков меньше регистрируемой в экспериментах. Кроме того, известно [7], что ионы движущиеся в разрядной плазме при существующих согласно оценкам электрических полях и температурах, не смогут не только ионизировать нейтральные атомы и молекулы пара, приводя к возникновению электронных лавин, но и воз-

буждать нейтральные атомы из-за малой скорости движения. В итоге неизбежно приходим к выводу, что в реальности большая часть электрического тока между поверхностью электролита и нагреваемым электродом обеспечивается не ионами, а электронами. И все же именно ионы, эмитируемые заряженной поверхностью электролита, играют определяющую роль в формировании разряда, поскольку далеко не все возможные типы электролитов приводят к возникновению разрядов обсуждаемого типа и к разогреву металлических электродов, но лишь в некоторых, критериев априорного отбора которых до настоящего времени не существует. Чаще всего используются электролиты:  $(\text{NH}_4)\text{ClO}_4$  – перхлорат аммония,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – нитрат аммония,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – хлорид аммония,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – серная кислота. Так какой же может быть роль отрицательных ионов?

Согласно сказанному выше, давление пара у поверхности достаточно высокое, и дальнейшая судьба испаренных отрицательных ионов определится процессами столкновений с нейтральными молекулами и атомами пара, в том числе и с возбужденными, концентрация которых в условиях разряда с плотностью тока  $(0,1-1) \text{ A/cm}^2$  должна быть весьма высокой (примерно на порядок будет превосходить количество электронов, приходящих на нагреваемый электрод [13]). Столкновение же отрицательного тока с возбужденной молекулой может происходить с освобождением электрона [14]. В частности, в плазме газового разряда в парах воды будут протекать реакции:



Здесь константы скорости изменяются от единиц до десятков  $10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ , и помимо электрона будет также выделяться энергия порядка единиц электронвольт.

Такие столкновения обеспечат появление у поверхности электролита свободных электронов, которые в электрических полях указанной величины смогут порождать электронные лавины. След каждой из них будет содержать большое количество положительно заряженных ионов, в том числе ионов  $\text{H}^+$ , которые, оседая на отрицательно заряженной поверхности водного раствора электролита, за счет эффекта Пеннинга смогут выбивать с поверхности электролита свободные электроны [7]. В самом деле, энергия ионизации атома водорода составляет  $\approx 13,5 \text{ эВ}$ , тогда как работа выхода электрона из воды не превышает  $\approx 6,2 \text{ эВ}$  [8], то есть необходимое условие реализации эффекта (энергия ионизации атома должна более чем вдвое превышать работу выхода электрона из электролита) выполняется. Этот эффект обеспечит еще один источник появления свободных электронов у поверхности электролита, которые в свою очередь будут вызывать электронные лавины, приводить к появлению положительных ионов  $\text{H}^+$  и большого количества возбужденных атомов.

Таким образом, роль отрицательных ионов, испаряющихся с поверхности электролита со скоростью меньшей  $10^{10} \text{ см}^2/\text{с}^{-1}$ , сводится к освобождению электронов, которые в свою очередь, порождая электронные лавины, обеспечивают протекание тока и появление большого количества положительных ионов, вносящих свой вклад в генерацию свободных электронов у поверхности электролита за счет эффекта Пеннинга.

Таким образом, малая энергия активации полевого испарения ионов обеспечивает достаточно большую скорость их поступления в разрядный промежуток, где они в одной из реакций (1) освобождают электроны, которые в сильном электрическом поле у поверхности электролита (в пределах катодного слоя) образуют электронные лавины и формируют регистрируемый в экспериментах ток. Иными словами, поленое испарение ионов с поверхности электролита служит источником свободных электронов для формирования разряда. Сам разряд следует трактовать как несамостоятельный.

**3.** В проведенных выше рассуждениях не учитывалась структура разрядной плазмы, заполняющей пространство между нагреваемым электродом и свободной поверхностью электролита, которая согласно [6, 7] имеет достаточно сложное строение. В частности, у отрицательно заряженной свободной поверхности электролита должен существовать так называемый катодный слой, в котором сосредоточен положительный заряд. Толщина катодного слоя сравнима с дебаевским радиусом плазмы и много меньше расстояния между электродами, на который приходится основное падение потенциала. Существование катодного слоя приводит к существенному (на один-два порядка) увели-

чению напряженности электрического поля у свободной поверхности электролита. А это обстоятельство может увеличить (по сравнению со сказанным выше в п. 2) роль полевого испарения ионов и автоэлектронной эмиссии с поверхности электролита.

Большая напряженность электрического слоя в катодном слое не только облегчает эмиссию отрицательных зарядов с поверхности электролита, но и увеличивает энергию положительных ионов, падающих на поверхность электролита из объема разрядной плазмы. Результаты работы [15] указывают на то, что энергия положительных ионов, приходящих из разрядной плазмы в электролит, имеет величину не меньшую 100 эВ. С качественной точки зрения сказанное означает, что положительный ион набирает энергию 100 эВ на длине свободного пробега, которая при атмосферном давлении составляет  $\approx 100$  нм, что соответствует напряженности поля у поверхности электролита  $\sim 1$  В/нм. При таких напряженностях поля согласно [11] полево испарение ионов идет достаточно интенсивно, чтобы с учетом сказанного в п. 2 обеспечить поддержание тока в системе. Автоэлектронная эмиссия при таких значениях напряженности электрического поля также будет весьма существенной, хотя и менее интенсивной (из-за большой разницы в энергиях активации процессов) по сравнению с полевым испарением ионов.

Анодный слой и анодное падение потенциала увеличивают энергию отрицательных ионов, приходящих на анод и вносящих таким образом существенный вклад в его разогрев.

**4.** Все сказанное выше относится к ситуации, когда нагреваемый электрод поддерживается при положительном потенциале, а электролит – при отрицательном. При смене полярности приложенной разности потенциалов сам феномен электролитного нагрева также может иметь место, но процессы в разрядной плазме будут идти при существенной роли элементарных процессов на нагретом металлическом электроде. Как и в предыдущем случае, в силу существования анодного и катодного слоев напряженности поля у поверхности электродов будут весьма значительными. Малая по сравнению с работой выхода электрона из воды (из электролита) работа выхода электрона из металлического катода и разогрев последнего до  $T \approx 1500$  К обеспечат высокую интенсивность потока электронов из катода. Большая напряженность поля у положительно заряженной свободной поверхности электролита приведет к существованию тока положительных ионов с поверхности электролита, сравнимого по мощности с электронным током из катода.

Роль полевого испарения положительно заряженных ионов в формировании электрического тока сводится к облегчению зажигания разряда. Работа выхода положительного иона с поверхности электролита невелика и составляет один–два электронвольта, что заметно меньше работ выхода электронов из железа и его сплавов (материалов электродов, представляющих основной интерес в связи с электролитной закалкой). Поэтому при имеющейся напряженности поля у поверхности электролита (в условиях анодного слоя) возникает ток положительных ионов к катоду, которые, падая на поверхность металлического катода, будут эффективно выбивать из него свободные электроны вследствие эффекта Пеннинга. Электроны, появляющиеся в таком процессе, в сильном электрическом поле катодного слоя будут порождать электронные лавины и формировать электрический ток.

Разогрев металлического катода будет происходить при совместном действии теплообмена с сильно нагретой паровой оболочкой и вследствие наличия потока высокоэнергетичных отрицательных ионов.

Следует отметить, что описанная разрядная ситуация не учитывает возможности реализации на заряженной поверхности электролита комбинации неустойчивостей Кельвина–Гельмгольца и Тонкса–Френкеля, которые могут сопровождаться эмиссией в межэлектродное пространство высокодисперсных сильно заряженных капелек [16–19], что дополнительно усложнит физическую картину разряда.

**5. Заключение.** Качественный анализ механизма электрического разряда между отрицательно заряженной поверхностью электролита и положительно заряженным металлическим электродом указывает на существенную роль испарения отрицательных ионов с поверхности электролита (обеспечивающих при своем разрушении поступление свободных электронов в разрядный промежуток) в формировании разряда. При противоположной полярности электродов, когда отрицательный потенциал подается на разогреваемый электрод, существенную роль в поддержании тока играет термоактивированная автоэмиссия электронов. Вклад полевого испарения с поверхности электролита положительных ионов в формирование и поддержание электрического тока в такой ситуации связан с выбиванием ими с поверхности металлического катода свободных электронов за счет эффекта Пеннинга.

Когда один из электродов (катод либо анод) является жидким электролитом, важный вклад в формирование электрического тока вносит полево испарение ионов. Ионы, поступившие в разряд-

ный промежуток, при полевом испарении генерируют свободные электроны разными путями: отрицательные – путем распада при взаимодействии с возбужденными молекулами, положительные – при столкновении с катодом за счет эффекта Пеннинга. Энергия активации полевого испарения как положительных, так и отрицательных ионов существенно меньше работы выхода электронов из электролита или металлических электродов, использующихся при электролитном нагреве. В итоге наличие жидкого (электролитного) электрода обеспечивает появление в разрядной системе свободных электронов при меньших напряженностях электрического поля, чем в системе с двумя металлическими электродами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Б.Р., Дураджи В.Н., Факторович А.А., Брянцев И.В. Об особенностях электролитного нагрева при анодном процессе // *Электронная обработка материалов*. 1974. № 3. С. 37–40.
2. Garbarz-Olivier J., Guilpin C. Etude des descharges electriques produites entre l'electrode et la solution lors des effets d'anode et de cathode dans les electrolytes aqueux // *J. Chim. Phys.* 1975. V. 72. № 2. P. 207–214.
3. Дураджи В.Н., Брянцев И.В. Некоторые особенности нагрева металлов в электролитной плазме при анодном процессе // *Электронная обработка материалов*. 1977. № 1. С. 45–48.
4. Белкин П.Н., Ганчар В.И. Прохождение тока через парогазовую оболочку при анодном электролитном нагреве // Там же. 1988. № 5. С. 59–62.
5. Гайсин Ф.М., Сон Э.Е., Шакиров Ю.И. Объемный разряд в парогазовой среде между твердым и жидким электродами. М., 1990.
6. Браун С. Элементарные процессы в плазме газового разряда. М., 1961.
7. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М., 1987.
8. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов / Справочник. Киев, 1981.
9. Шадрин С.Ю., Белкин П.Н. Расчет температуры анодного нагрева // *Электронная обработка материалов*. 2002. № 3. С. 24 – 30.
10. Белкин П.Н., Белихов А.Б. Стационарная температура анода, нагреваемого в водных электролитах // *ИФЖ*. 2002. Т. 75. № 6. С. 19–24.
11. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Морозов В.В. О некоторых особенностях появления ионов вблизи интенсивно испаряющейся поверхности электролита // *ЖТФ*. 2003. Т. 73. Вып. 7. С. 21–27.
12. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М., 1976.
13. Лозанский Э.Д., Фирсов О.Б. Теория искры. М., 1975.
14. Смирнов Б.Н. Ионы и возбужденные атомы в плазме. М., 1974.
15. Габович М.Д. Жидкометаллические источники ионов // *УФН*. 1983. Т. 140. Вып. 1. С. 137–151.
16. Поляков О.В., Баковец В.В. Некоторые особенности воздействия микрозарядов на электролит // *Химия высоких энергий*. 1983. Т. 17. № 4. С. 291–295.
17. Grigor'ev A.I., Grigor'eva I.D., Shiryayeva S.O. Ball lightning and St. Elmo's fire as forms of thunderstorm activity // *J. Sci. Expl.* 1991. V. 5. № 2. P. 1–28.
18. Григорьев А.И., Кузьмичев Ю.Б. Параметры электродиспергирования жидкости при реализации неустойчивости Тонкса–Френкеля // *Электронная обработка материалов*. 2002. № 3. С. 30–32.
19. Морозов В.В., Ширяева С.О., Григорьев А.И. О роли неустойчивости поверхности жидкости по отношению к собственному заряду в формировании электрического тока при электролитном нагреве электрода // Там же. 2003. № 4. С. 15–20.

Поступила 03.01.04

## Summary

The field evaporation with thermal activation of a negative ion from a free surface of an electrolyte can not maintain electric current density which are presented in experiments but can maintain free electrons generation near electrolyte surface. Electrons are appeared in acts of negative ions and exited molecules collisions and at the acts of collisions of positive ions with negative electrodes due to Pennig effect.