

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

О РОЛИ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ ПО ОТНОШЕНИЮ К СОБСТВЕННОМУ ЗАРЯДУ В ФОРМИРОВАНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНОМ НАГРЕВЕ ЭЛЕКТРОДА

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

1. Феномен сильного разогрева электрода, опущенного в электролит, когда между электродом и электролитом приложена разность потенциалов U , известен с конца XIX века и широко используется в различных технических и технологических приборах и устройствах (см., например, [1 – 12] и указанную там литературу). Тем не менее, во многих своих физических чертах электролитный разогрев электрода непонятен. В частности, непонятен физический механизм формирования электрического тока между электродом и электролитом.

Сущность обсуждаемого феномена заключается в следующем. Если металлический электрод опустить в электропроводный сосуд, заполненный жидким электролитом, и приложить к электроду и сосуду разность потенциалов $U \sim 100$ V, то вследствие выделения джоулева тепла при протекании электрического тока температура электрода увеличится до температуры большей температуры кипения электролита, и вблизи поверхности электрода образуется паровая прослойка толщиной h порядка сотен микрометров, отделяющая его от электролита, как это показано на рис. 1. Дальнейшее выделение джоулева тепла приводит к разогреву электрода до еще большей температуры $T \approx 1000$ K, а паровой оболочки до ≈ 1400 K и установлению стационарного режима. Величина плотности тока, текущего в такой системе, измеряется единицами (≈ 5) ампер на квадратный сантиметр. Разогрев электрода происходит в основном за счет его теплообмена с паровой оболочкой, которая разогревается вследствие плохой электропроводности и малой теплоемкости. При этом температура электролита в объеме вдали от электрода лишь незначительно превышает комнатную.

В настоящее время не существует единой точки зрения, объясняющей механизм проводимости парогазовой оболочки, окружающей нагретый электрод. В частности, непонятен источник носителей заряда в цепи тока, обеспечивающий существование как стационарного режима, так и высокочастотных осцилляций тока в цепи [1 – 5].

Осциллографирование тока, протекающего через парогазовую оболочку при электролитном нагреве электрода, обнаружило дискретный характер последнего [5]. Многочисленные теоретические модели [1 – 9] в основном трактуют обсуждаемый феномен в рамках представлений об электрических разрядах в газах и не объясняют в полной мере наблюдаемый колебательный характер электрического тока. В [10 – 12] для объяснения причины возникновения тока начали привлекать к трактовке феномена представления об электрогидродинамической неустойчивости заряженной поверхности электролита, то есть неустойчивости Тонкса – Френкеля.

Отметим, что разряд реализуется между металлическим электродом и сильно заряженной поверхностью электролита, интенсивно испаряющегося вследствие теплообмена с разогретой до высокой температуры паровой оболочкой и самим электродом. Ясно, что давление пара в такой системе должно существенно превышать атмосферное. Это также следует из феноменологии явления, из того, что геометрия паровой прослойки в окрестности электрода соответствует геометрии электрода (см. рис. 1), а влияние поля силы тяжести (как и сил поверхностного натяжения) на форму границы раздела жидкость–пар незначительно.

Сказанное о феноменологии явления позволяет также предположить, что пар, вытекающий наружу из межэлектродного промежутка, движется по касательной к поверхности электролита, и это

может стать причиной раскачки колебательной неустойчивости заряженной границы раздела пар–электролит (неустойчивости типа Кельвина – Гельмгольца), а значительный поверхностный заряд границы раздела электролит–пар (с плотностью $\chi \approx U/4\pi h$) может привести к реализации аperiodической неустойчивости поверхности электролита (типа Тонкса – Френкеля).

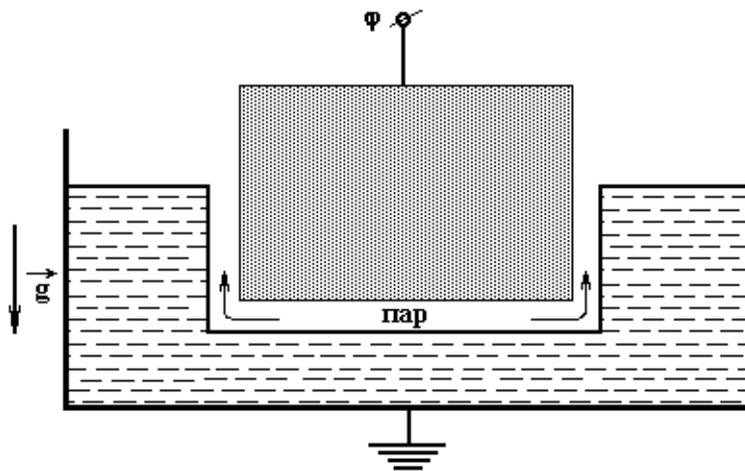


Рис. 1. Схематическое изображение электродов при электролитном нагреве

В связи со сказанным представляется важным исследовать влияние неустойчивостей заряженной поверхности жидкого электролита, как периодической, так и аperiodической, на формирование электрического тока, протекающего в парогазовой оболочке.

Поскольку температура электролита во много раз меньше температуры паровой прослойки, отделяющей электрод от электролита, то интенсивное испарение электролита под влиянием потока тепла из парогазовой оболочки и от излучающего по закону Стефана – Больцмана разогретого электрода не является равновесным. Иными словами, обсуждаемый феномен термодинамически существенно неравновесен, так что пользоваться понятием температуры поверхности раствора вряд ли возможно. Нижеследующее качественное рассмотрение, ориентированное на выяснение возможной роли электрогидродинамических эффектов, проведем на упрощенной равновесной модели, чтобы была возможность пользоваться термодинамическими понятиями.

Анализ проведем в декартовой системе координат, орт \vec{n}_z которой направлен вверх, в направлении противоположном направлению действия силы тяжести ($-\vec{g} \uparrow \vec{n}_z$), а невозмущенная граница раздела сред совпадает с плоскостью $z = 0$.

2. Пусть в системе электродов, изображенной на рис. 2, по равновесной плоской поверхности электролита однородно с плотностью χ распределен электрический заряд, создающий электростатическое поле \vec{E}_0 , перпендикулярное поверхности, а температура и давление в системе поддерживаются постоянными, близкими к температуре кипения электролита при заданном давлении. В такой ситуации процессы испарения и конденсации будут равновесными, а насыщенный пар будет оказывать на границу раздела сред, деформированную капиллярным волновым движением и обладающую поверхностным натяжением σ , давление, зависящее от кривизны поверхности согласно [15, 16].

При построении математической модели электролит и пар будем моделировать несжимаемыми и несмешивающимися между собой жидкостями, первая из которых (электролит) считается вязкой с кинематической вязкостью ν и заполняет в поле силы тяжести \vec{g} пространство, ограниченное снизу: $-h_1 < z < 0$, а вторая (пар) считается идеальной и заполняет пространство, ограниченное сверху: $h_2 > z > 0$, (см. рис. 2). Примем, что верхняя жидкость движется относительно нижней параллельно границе раздела с постоянной скоростью конечной величины $\vec{V} = V \cdot \vec{n}_x$, где \vec{n}_x – орт декартовой системы координат.

Уравнение границы раздела сред, возмущенной тепловым капиллярным волновым движением весьма малой амплитуды, запишем в виде:

$$F(\vec{r}, t) \equiv z - \zeta(x, y, t),$$

где $|\zeta| \sim (KT/\sigma)^{1/2} \ll k^{-1}$; K – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; k – волновое число. Поля скоростей волнового движения жидкостей, вызванного возмущением $\zeta(x, y, t)$, имеющие тот же порядок малости, обозначим $\vec{U}_j(\vec{r}, t)$, где $j = 1, 2$. Без ограничения общности можно принять, что возмущение равновесной поверхности ζ не зависит от координаты y и формируется капиллярными волнами $D \cdot \exp(ikx - i\omega t)$, бегущими вдоль оси абсцисс (ω – комплексная частота; t – время; i – мнимая единица).

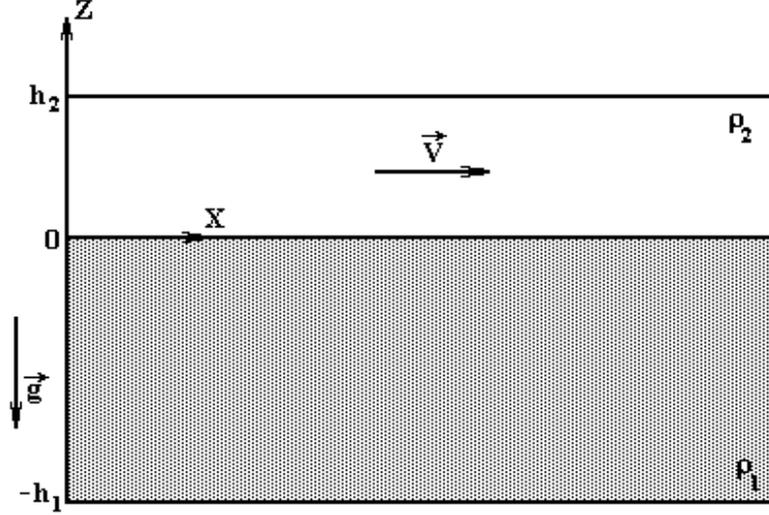


Рис. 2. Схематическое изображение анализируемой идеализированной модели системы

В итоге для отыскания условий проявления неустойчивости в описанной системе можно записать линеаризованную систему уравнений:

$$\frac{\partial \vec{U}_1}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_1} \nabla P_1 + \nu \Delta \vec{U}_1 + \vec{g}; \quad (1)$$

$$\frac{\partial \vec{U}_2}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla) \vec{U}_2 = -\frac{1}{\rho_2} \nabla P_2 + \vec{g}; \quad (2)$$

$$\text{div} \vec{U}_j = 0; \quad j = 1, 2; \quad (3)$$

$$z = -h_1: \quad \vec{U}_1 \rightarrow 0; \quad (4)$$

$$z = h_2: \quad \vec{U}_2 \rightarrow 0; \quad (5)$$

$$z = 0: \quad U_{1z} \approx \frac{\partial \zeta}{\partial t}; \quad (6)$$

$$U_{2z} \approx V \frac{\partial \zeta}{\partial x} + \frac{\partial \zeta}{\partial t}; \quad (7)$$

$$\vec{\tau} \cdot (\vec{n} \cdot \nabla) \cdot \vec{U}_1 + \vec{n} \cdot (\vec{\tau} \cdot \nabla) \cdot \vec{U}_1 = 0; \quad (8)$$

$$P_2(\vec{r}, t) - P_1(\vec{r}, t) + 2\nu\rho_1 \frac{\partial U_{1z}}{\partial z} - P_\chi + P_\sigma + P_* = 0. \quad (9)$$

В этих выражениях $P_j = P_j(\vec{r}, t)$ – давление внутри j -й жидкости; $P_* = P_h \cdot (1 - [\mu\sigma/\rho_1 RT] \cdot \partial^2 \zeta / \partial x^2)$ – давление насыщенного пара над искривленной волновым движением поверхностью электролита [15, 16]; P_h – давление насыщенного пара у верхней границы:

$z = h_2$; μ – молекулярный вес; R – газовая постоянная); $P_\sigma = -\sigma(\partial^2 \zeta / \partial x^2)$ и $P_\chi = 4\pi \cdot \chi^2 k \zeta$ – давление сил поверхностного натяжения под искривленной волновым движением плоской поверхностью жидкости и электростатическое давление на нее из-за наличия поверхностного заряда [17]; $\vec{\tau}$ и \vec{n} – орты касательной и нормали к границе раздела сред.

3. Решая систему уравнений (1) – (9) стандартными методами (см., например, [13, 18, 19]), получим дисперсионное уравнение задачи:

$$\left(1 + \frac{\rho_2 cth(kh_2)}{\rho_1 cth(kh_1)}\right) \cdot \omega^2 + \left(4i \cdot \nu k^2 - 2 \frac{\rho_2 cth(kh_2)}{\rho_1 cth(kh_1)} kV\right) \cdot \omega - 4\nu^2 k^4 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{i\omega}{\nu k^2}} \cdot th^2(kh_1)\right) = \omega_0^2;$$

$$\omega_0^2 = \frac{k}{\rho_1 \cdot cth(kh_1)} \left[g\rho_1 \left(1 - \frac{\rho_2}{\rho_1}\right) + \sigma k^2 \left(1 + \frac{2\mu P_h}{\rho_1 RT}\right) - k(\rho_2 V^2 + 4\pi \cdot \chi^2) \right]. \quad (10)$$

В случае маловязкой жидкости (то есть при выполнении условия $|\omega/\nu \cdot k^2| \gg 1$), когда последним слагаемым, слева от знака равенства, можно пренебречь, решения дисперсионного уравнения (10) можно выписать в аналитическом виде:

$$\omega_{1,2} = (1 + \Omega)^{-1} \cdot \left[-\left(2i \cdot \nu k^2 - \Omega kV\right) \pm \left(\left(2i \cdot \nu k^2 - \Omega kV\right)^2 + \omega_0^2 (1 + \Omega) \right)^{1/2} \right], \quad (11)$$

$$\Omega = \frac{\rho_2 cth(kh_2)}{\rho_1 cth(kh_1)}.$$

При $\omega_0^2 \geq 0$ (11) описывает затухающие с инкрементом $2\nu k^2$ капиллярно-гравитационные волны на границе раздела сред, частота которых зависит от скорости движения верхней среды V , увеличиваясь с ростом V . Более интересна зависимость частоты волн от толщины слоя пара h_2 : с уменьшением толщины слоя h_2 частота волн растет очень быстро $\sim cth[kh_2]$. Если также учесть, что в реальных экспериментах $h_2 \sim 100$ мкм, то можно ожидать существования достаточно высокочастотных волн на границе раздела. Влияние на параметры волн на границе раздела толщины слоя электролита h_1 в силу его значительной величины более слабо, но с ростом h_1 частота волн будет расти.

При переходе ω_0^2 через ноль в область отрицательных значений у комплексной частоты ω появляется положительная мнимая компонента, что соответствует появлению экспоненциально растущих во времени волновых решений, то есть проявлению неустойчивости границы раздела. Причем неустойчивость реализуется в колебательном виде: как комбинация неустойчивостей Тонкса – Френкеля и Кельвина – Гельмгольца.

В ряде работ (см., например, [10 – 12]) существование тока в парогазовой оболочке связывают с реализацией неустойчивости заряженной поверхности электролита и с эмиссией ионов, сильно заряженных кластеров и капелек с вершин эмиссионных выступов, образующихся на финальной стадии неустойчивости Тонкса – Френкеля, которая является аperiодической и может обеспечить стационарную эмиссию зарядов, как это имеет место в жидкометаллических источниках ионов [20] или в огнях св. Эльма [21, 22].

Сказанное выше о типе неустойчивости, реализующейся при электролитном нагреве, означает, что система эмиссионных выступов, покрывающих границу раздела электролит–пар при реализации неустойчивости, будет не стационарной, как в случае неустойчивости Тонкса – Френкеля, а изменяющейся во времени. Амплитуда каждого из выступов будет периодически меняться со временем, а вместе с ней будет меняться и величина электрического тока, текущего через выступ. Это означает, что стационарный режим протекания тока в обсуждаемом феномене в условиях реализации неустойчивости поверхности электролита по отношению к поверхностному заряду и тангенциальному скачку поля скоростей невозможен.

4. **Заключение.** Реализация имеющей колебательный характер неустойчивости поверхности электролита по отношению к поверхностному заряду и тангенциальному к границе раздела сред по-

току пара приведет к возникновению осцилляций тока в цепи.

Авторы признательны П. Н. Белкину, обратившему их внимание на обсуждаемую проблему.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Б.Р., Фурсов С.П., Факторович А.А., Галанина Е.К., Дураджди В.Н. Коммутация тока на границе металл – электролит. Кишинев, 1971. С. 11 – 13.
2. Лазаренко Б.Р., Дураджди В.Н., Брянцев И.В. О влиянии включения дополнительной индуктивности на характеристики анодного и катодного процессов // Электронная обработка материалов. 1979. № 5. С. 8 – 13.
3. Лазаренко Б.Р., Дураджди В.Н., Факторович А.А., Брянцев И.В. Об особенностях электролитного нагрева при анодном процессе // Электронная обработка материалов. 1974. № 3. С. 37 – 40.
4. Дураджди В.Н., Брянцев И.В. Некоторые особенности нагрева металлов в электролитной плазме при анодном процессе // Электронная обработка материалов. 1977. № 1. С. 45 – 48.
5. 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.
6. Белкин П.Н., Ганчар В.И., Петров Ю.Н. Исследование проводимости паровой пленки при анодном электролитном нагреве // ДАН СССР. 1986. Т. 291. № 5. С. 1116 – 1119.
7. Белкин П.Н., Ганчар В.И. Прохождение тока через парогазовую оболочку при анодном электролитном нагреве // Электронная обработка материалов. 1988. № 5. С. 59 – 62.
8. Белкин П.Н., Белкин С.Н. Стабилизация парогазового слоя при анодном нагреве в растворах электролитов // Инженерно-физический журнал. 1989. Т. 57. № 1. С. 159 – 164.
9. Ганчар В.И. Параметры теплообмена в процессе анодного электролитного нагрева // Инженерно-физический журнал. 1991. Т. 60. № 1. С. 92 – 95.
10. Belkin P.N., Ganchar V.I., Davydov A.D. et al. Anodic heating in aqueous solutions of the electrolytes and its use for treating metal surfaces // Surf. Eng. Appl. Electrochemistry. 1997. № 2. P. 1 – 15.
11. Шадрин С.Ю., Белкин П.Н. Расчет температуры анодного нагрева // Электронная обработка материалов. 2002. № 3. С. 24 – 30.
12. Белкин П.Н., Белихов А.Б. Стационарная температура анода, нагреваемого в водных электролитах // Инженерно-физический журнал. 2002. Т. 75. № 6. С. 19 – 24.
13. Григорьев А.И., Григорьев О.А., Ширяева С.О. Механизм развития неустойчивости заряженной поверхности жидкости // Журнал технической физики. 1992. Т. 62. Вып. 9. С. 12 – 21.
14. Григорьев О.А., Ширяева С.О. Неустойчивость заряженной плоской поверхности тангенциального разрыва двух несмешивающихся жидкостей различных плотностей // Журнал технической физики. 1996. Т. 66. Вып. 2. С. 23 – 34.
15. Ширяева С.О., Григорьева И.Д. Критические условия неустойчивости заряженной поверхности жидкости с учетом конденсации и испарения // Электронная обработка материалов. 1996. № 4 – 6. С. 44 – 45.
16. Райст П. Аэрозоли. М., 1987.
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М., 1982.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М., 1986.
19. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М., 1959.
20. Габович М.Д. Жидкометаллические эмиттеры ионов // Успехи физических наук. 1983. Т. 140. Вып. 1. С. 137 – 151.
21. Григорьев А.И., Синкевич О.А. О природе свечения, возникающего при разряде с капли воды // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. Вып. 3. С. 182 – 187.
22. Григорьев А.И., Голованов А.С., Григорьева И.Д. О критических условиях возникновения огней св. Эльма // Электронная обработка материалов. 2001. № 1. С. 21 – 23.

Поступила 18.12.02

Summary

The dispersion equation for a capillary-baro-gravitation waves on a surface of an electrolyte – saturated vapor, unstable in relation to a surface charge and tangential stream a vapor is deduced. The critical conditions of an instability of such waves are found. It is shown, that the realization of the given instability gives in occurrence oscillations of a current in a chain.