

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПЕРЕНОСА РАСТВОРИТЕЛЯ ВЕСОВЫМ МЕТОДОМ В УСЛОВИЯХ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

*Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, 153045, г. Иваново, Россия*
**Ивановский государственный химико-технологический университет
пр. Ф. Энгельса, 7, 153000, г. Иваново, Россия*

Введение

Известно, что одним из важных эффектов, сопровождающих горение тлеющего разряда пониженного давления с металлическими электродами, является катодное распыление. Этот эффект наблюдается и в тлеющем разряде при атмосферном давлении с раствором электролита в качестве катода [1]. Такой процесс можно назвать неравновесным испарением раствора под действием ионной бомбардировки. Кинетика этого процесса практически совершенно не исследована, а между тем можно ожидать, что перенос компонентов раствора в зону плазмы может оказывать существенное влияние как на физические свойства разряда, так и на инициируемые им химические превращения. В данной работе кинетика катодного распыления водного раствора электролита исследовалась весовым методом.

Методика эксперимента

Принципиальная схема рабочей установки представлена на рис. 1. Рабочими электролитами являлись растворы KCl 0,01 моль/л и Na₂SO₄ 0,1 моль/л. Рабочий объем ячейки составлял 50 мл. Ячейка устанавливается на электронные весы ЕК 300 i, позволяющие производить взвешивание с точностью 0,01 г. Сигнал с электронных весов подавался на компьютер. Потенциальный электрод – анод – устанавливается над поверхностью раствора электролита на расстоянии от 1 до 2,5 мм, начальное значение которого фиксировалось с точностью 0,1 мм. Материалом анода служила проволока из нержавеющей стали или платины диаметром около 0,5 мм. Заземленный электрод – катод – опускался в раствор. При этом он не касался стенок и дна ячейки для оказания минимального влияния на результаты взвешивания.

Влияние на результаты взвешивания поверхностного натяжения на границе раствор–металл катода проверялось экспериментально. При использовании в качестве катода тонкой проволоки из нержавеющей стали или платины такого влияния обнаружено не было. Эксперименты проводились при малых токах разряда (7–10 мА). Стабилизированный источник напряжения БП-0,25-2 позволял проводить опыты с токами до 100 мА и напряжением 7–8 кВ. Балластное сопротивление 80 кОм обеспечивало устойчивое горение разряда при малых токах. Время обработки раствора, как правило, составляло 20 минут. Изменение массы раствора в процессе горения разряда фиксировалось с двадцатисекундным интервалом.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для того чтобы учесть вклад в исследуемый процесс квазиравновесного термического испарения растворителя, контроль изменения массы ячейки с раствором производился таким образом, чтобы найти скорость испарения растворителя до зажигания разряда и после его гашения. Вид получаемых при этом зависимостей проиллюстрирован графиками на рис. 2. Как следует из приведенных данных, скорости квазиравновесного и неравновесного испарений различаются по порядку величины, поэтому учет вклада квазиравновесного испарения принципиально не меняет результат.

Обработка исходных экспериментальных данных показывает, что скорость процесса переноса, определяемая как производная массы ячейки по времени, изменяется в ходе горения разряда и в значительной степени зависит от расстояния между металлическим анодом и раствором. Действительно, как видно из данных рис. 3, изменение массы раствора со временем хорошо аппроксимируется квадратичной зависимостью. Это значит, что в пределах ограниченного времени эксперимента скорость переноса возрастает приблизительно линейно со временем обработки раствора.

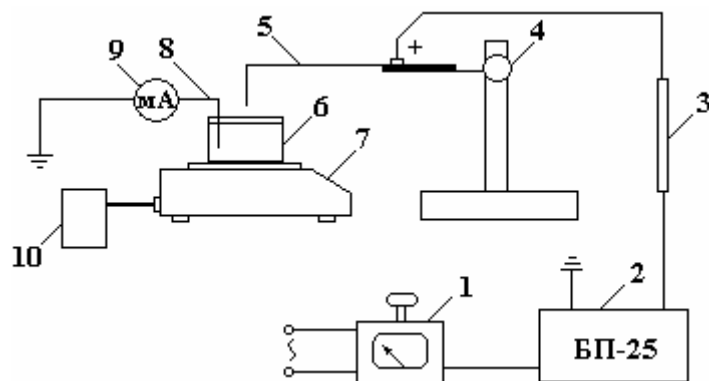


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки. 1 – автотрансформатор; 2 – высоковольтный выпрямитель; 3 – балластное сопротивление; 4 – устройство с микрометрическим винтом для регулирования положения анода; 5 – анод; 6 – ячейка с раствором электролита; 7 – электронные весы; 8 – катод; 9 – миллиамперметр; 10 – компьютер

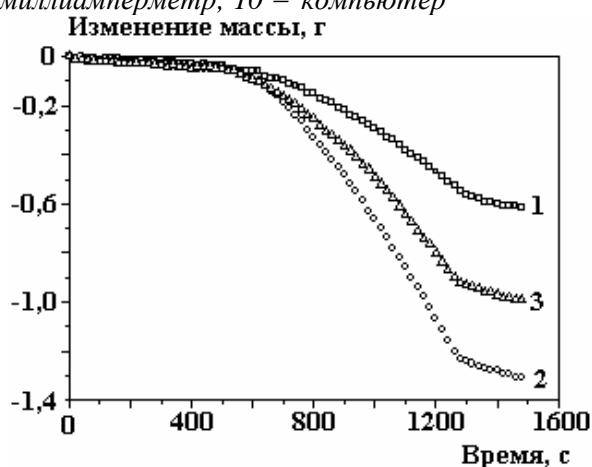


Рис. 2. Изменение массы раствора от времени горения разряда при различных начальных межэлектродных расстояниях, мм: 1 – 1,12; 2 – 3,4; 3 – 2,0. Раствор Na_2SO_4 , конц. 0,1 моль/л, ток разряда 10 мА

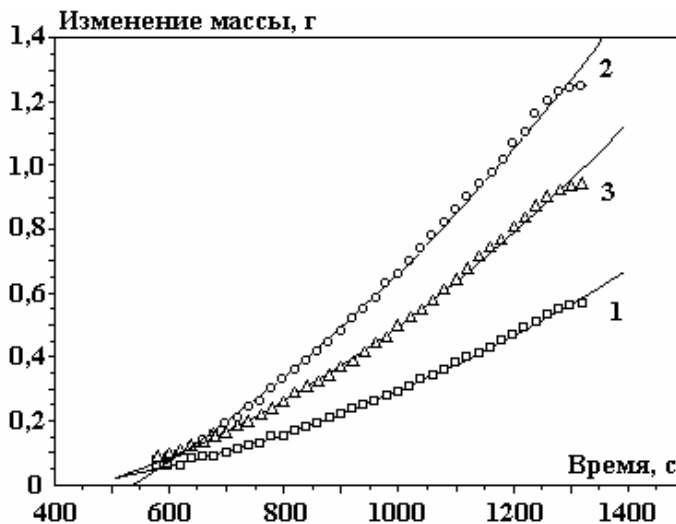


Рис. 3. Квадратичная аппроксимация временного изменения массы раствора при различных межэлектродных расстояниях, мм: 1 – 1,12; 2 – 3,4; 3 – 2,0. Раствор Na_2SO_4 , конц. 0,1 моль/л, ток разряда 10 мА

Естественно, что длительное горение разряда должно привести к достижению стационарной скорости переноса. Прямое экспериментальное определение этой скорости оказалось затруднительным ввиду того, что при очень длительном горении разряда возрастает межэлектродное расстояние, изменяя параметры разряда и включая его устойчивость. Однако тенденцию к достижению предельной скорости переноса можно увидеть, аппроксимируя исходные кинетические кривые полиномом

третьей степени и дифференцируя получающуюся сглаженную кривую. Результаты такой обработки экспериментальных данных для нескольких условий эксперимента показаны на рис. 4–6.

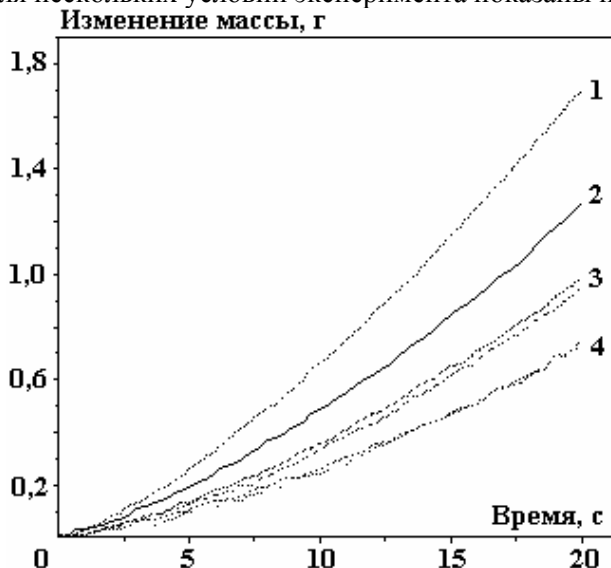


Рис. 4. Изменение массы раствора в процессе горения разряда, описанное полиномом второй степени при разных начальных расстояниях, мм: 1 – 2,5, 2 – 2,0, 3 – 1,5, 4 – 1,0. Катод – раствор Na_2SO_4 , конц. 0,1 моль/л, ток разряда 10 мА

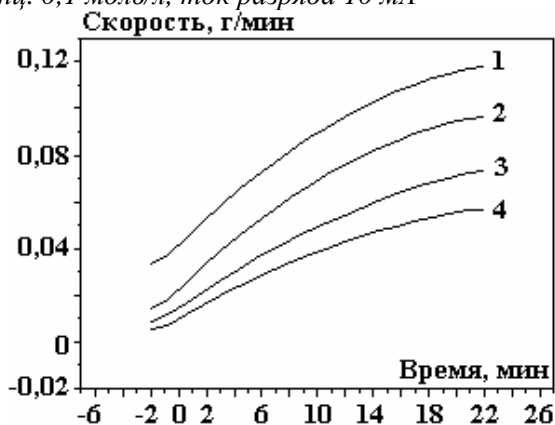


Рис. 5. Изменения скорости неравновесного испарения раствора под действием тлеющего разряда, описанные полиномом третьей степени при разных начальных межэлектродных расстояниях, мм: 1 – 2,5, 2 – 2,0, 3 – 1,5, 4 – 1,0. Катод – раствор Na_2SO_4 , конц. 0,1 моль/л, ток разряда 10 мА

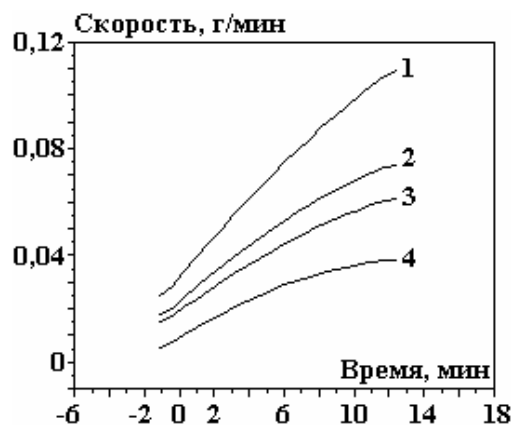


Рис. 6. Сравнительные зависимости изменений массы растворов Na_2SO_4 и KCl для разных токов разряда и начальных межэлектродных расстояниях, мм: 1 – 2,0 для раствора Na_2SO_4 , конц. 0,1 моль/л, $I=10$ мА; 2 – 2,0 для раствора KCl , конц. 0,01 моль/л, $I=7$ мА; 3 – 1,0 для раствора Na_2SO_4 , конц. 0,1 моль/л, $I=10$ мА; 4 – 1,0 для раствора KCl , конц. 0,01 моль/л, $I=7$ мА

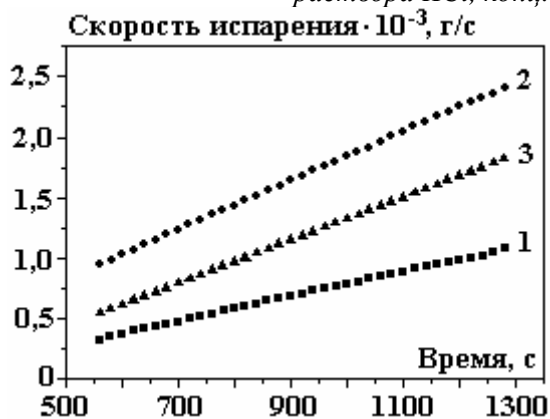


Рис. 7. Временное изменение скорости переноса при разных исходных межэлектродных расстояниях, мм: 1 – 1,12; 2 – 3,4; 3 – 2,0

Полученные временные зависимости скорости переноса от времени горения разряда при разных межэлектродных расстояниях показаны на рис. 7.

Характеристикой неравновесного испарения растворителя служил коэффициент переноса, определяемый как отношение потока молекул воды из раствора в газовую фазу к потоку положительных ионов, попадающих на поверхность раствора из плазмы. Как ясно из приведенных выше экспериментальных данных, коэффициент переноса возрастает при горении разряда. Оценки начального и конечного значений коэффициента переноса для двух разных условий эксперимента приведены в таблице. Эти данные согласуются с полученным ранее объемным методом [2]. Отметим, что при нахождении этих коэффициентов предполагалось, что ввиду малой концентрации растворов изменение их массы определялось практически только уносом растворителя. Как показывают приведенные в таблице оценочные данные, коэффициент переноса растворителя из разбавленных растворов почти не зависит от их состава. Необходимо отметить огромную величину найденных коэффициентов, которые приблизительно в сто раз превышают коэффициент катодного распыления в тлеющем разряде пониженного давления с металлическими электродами [3].

Коэффициенты переноса растворителя из разбавленных растворов тлеющим разрядом, определенные весовым методом

Состав раствора	Концентрация	Ток разряда, мА	Коэффициент переноса
KCl	0,01M	7	161 (начальный)
KCl	0,01M	7	268 (предельный)
Na ₂ SO ₄	0,1M	10	168 (начальный)
Na ₂ SO ₄	0,1M	10	273 (предельный)

В данной работе впервые представлены экспериментальные данные неравновесных коэффициентов переноса растворителя. Как показывают результаты, коэффициент переноса не является постоянной величиной и возрастает с увеличением дозы облучения и ростом межэлектродного расстояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А. М., Захаров А. Г., Максимов А.И. Вакуум-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука, 2004, 496 с.
2. Хлюстова А.В., Максимов А.И. Перенос компонентов раствора в зону плазмы в условиях тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным катодом // Электронная обработка материалов. 2003. № 1. С. 44–47.
3. Плешивцев Н.В. Катодное распыление. М.: Атомиздат, 1968. 347 с.

Поступила 19.04.07

Summary

The kinetics of non-equilibrium solution evaporation was investigated by weigh method under glow discharge action. The transfer process velocity is changed during burning discharge and depends from distance between electrodes. The quantitative features of transfer process, a namely transfer coefficients, are large higher then coefficients of cathode sputtering at classic glow discharge.