

К. И. Семенов*Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова***Заряд движущихся в воздухе высокотемпературных
сферических частиц металлов**

Приводятся результаты измерений электрического заряда высокотемпературных сферических частиц вольфрама, молибдена, тантала и меди, радиусом порядка 100 мкм, движущихся в воздухе при нормальных условиях. Расчёт заряда проводился на основании данных по смещению частиц в однородном электрическом поле. Эксперимент показал, что частицы могут иметь как положительный, так и отрицательный по знаку заряд. Приведены данные по измерению плотности конденсированной дисперсной фазы в окрестностях частицы и расчёт заряда частицы, с учётом зависимости плотности дисперсной фазы и работы выхода от температуры.

Высокотемпературные металлические частицы используются в порошковой металлургии, химической промышленности, при сварке, они также образуются при искрении контактов, падении метеоритов, ударах молнии и т. д. Высокая температура приводит к эмиссии зарядов и испарению материала частиц, который образует вокруг частицы конденсированную дисперсную фазу. Обмен зарядом между частицей и конденсированной дисперсной фазой приводит к появлению на частице избыточного заряда.

В [1], [2] рассмотрена зарядка высокотемпературных частиц ряда металлов. Показано, что если работа выхода электрона с металлической частицы A_1 больше работы выхода с наночастиц дисперсной фазы A_2 , то металлическая частица может получить избыточный отрицательный заряд вследствие того, что поток отрицательного заряда из дисперсной фазы на частицу больше потока электронов с частицы. Например, работа выхода электрона из расплава меди $A_1 = 5,5$ эВ [3], а работа выхода электрона с поверхности наночастиц дисперсной фазы Cu_2O , окружающей каплю расплава меди, $A_2 = 4,9$ эВ [3], в результате чего частица должна иметь отрицательный заряд, что наблюдается, см. рис.1, при экспериментальном исследовании термоэмиссионной зарядки капель расплава меди и других металлов [4], [5]. В приведенных работах не учитывалась зависимость концентрации наночастиц конденсированной дисперсной фазы от параметров частицы.

Очевидно, что поток заряда из дисперсной фазы должен зависеть как от работы выхода с наночастиц, так и от концентрации наночастиц дисперсной фазы. Поэтому изучение её свойств совершенно необходимо при рассмотрении термоэмиссионной зарядки частиц.

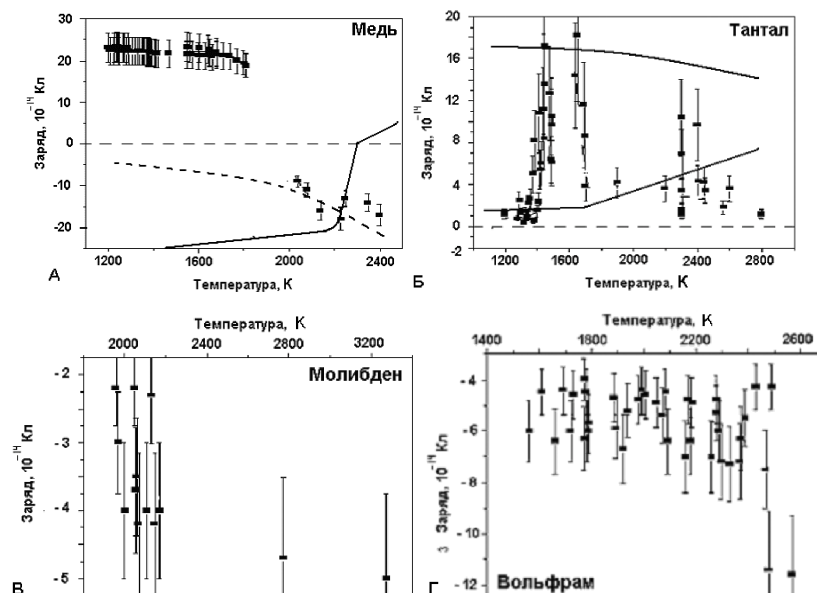


Рис. 1. Зависимости заряда частиц от их температуры.

В работах [6], [7] расчёт концентрации наночастиц дисперсной фазы, окружающей частицу, проводился в предположении, что частица окружена сферически симметричным облаком дисперсной фазы, см. рис. 2А. Поэтому толщина осевшего слоя дисперсной фазы определялась как

$$h = 2\sqrt{(L+r)^2 - (l+r)^2}, \quad (1)$$

где L — некоторое характерное расстояние, которое определяется как $L = l + 100$ мкм на том основании, что при удалении от поверхности частицы на каждые 100 мкм поверхностная плотность уменьшалась на порядок [6]. Объем воздушного столба, из которого выпадает дисперсная фаза, определялся как $V = \Delta S \cdot h$ и по количеству выпавших частиц N находилась их объёмная концентрация

$$n = \frac{N}{V}. \quad (2)$$

В [8] показано, что выражение (1) и (2) не соответствуют наблюдаемой форме дисперсной фазы. Из результатов синхронизированной фотосъёмки,

см. фотографии на рис. 3, следует, что облако наночастиц дисперсной фазы вокруг движущейся в воздухе частицы имеет цилиндрическую симметрию и коническое осевое сечение. На фотографии движение частицы направлено слева направо, величина экспозиции составляет 10^{-3} с. Цифровая обработка снимков частиц из других примененных металлов и сопоставление скорости частицы с данными измерений конфигурации облака дисперсной фазы на фотографиях показывает, что у всех частиц конденсированная фаза имеет форму изображённую на рис. 3. Поэтому определение объёма, из которого выпадает дисперсная фаза, более корректно проводить в соответствии с рис. 2Б. Радиальное распределение плотности наночастиц дисперсной фазы восстанавливалось при помощи процедуры обратного преобразования Абеля. Для частиц из меди такие расчёты показали, что плотность наночастиц падает в 5,4 раза при удалении на каждые 100 мкм. При этом использовались данные по экстинкции облака конденсированной дисперсной фазы, полученные по методике, изложенной в [9]. Плотность дисперсной фазы вблизи частицы, согласно расчётам по схеме, соответствующей рис. 3 меньше, чем приведено в [8] ($1,37 \cdot 10^{17} - 7,3 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$) на порядок.

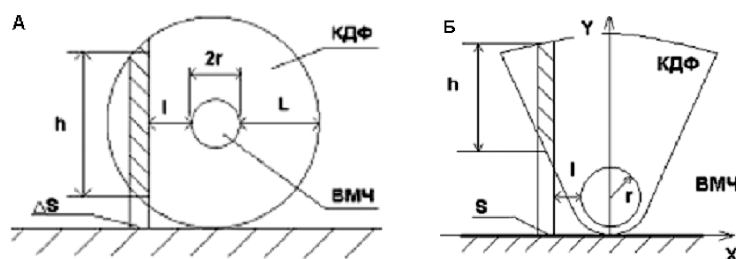


Рис. 2. Форма облака дисперсной фазы и схема расчёта плотности дисперсной фазы.

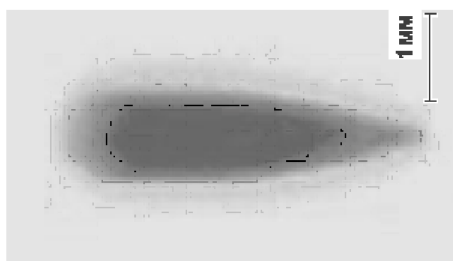


Рис. 3. Негатив фотоснимка движущейся в воздухе частицы меди диаметром 250 мкм.

Наночастицы конденсированной дисперсной фазы также способны переносить заряд. Интенсивность переноса зависит от соотношения действующих на наночастицы сил. Сила взаимодействия Кулона между наночастицей, несущей один элементарный заряд, и частицей, имеющей заряд 10^{-13} Кл, при расстоянии между их центрами 120 мкм, оказалась порядка 10^{-15} Н. Сила взаимодействия наведенного в наночастице дипольного момента с полем частицы — порядка 10^{-22} Н. Сила термофореза [10] оказалась порядка 10^{-14} Н. Такая величина силы термофореза обусловлена большим температурным градиентом ($\sim 10^7$ К/м), который вычислялся на основании выражения [11]

$$T = \frac{q}{4\pi\lambda R} \exp\left(-\frac{vR}{2\chi}\right) + T_{\infty}, \quad (3)$$

где R — расстояние от точки с мощностью тепловыделения q до точки с температурой T , движущейся со скоростью v ;

λ , χ — теплопроводность и температуропроводность воздуха соответственно; T_{∞} — температура воздуха вдали от источника тепла. Уравнение (3) составлялось для двух значений радиуса, для которых вычислялась температура, а затем определялся градиент как отношение разности вычисленных температур к разности взятых значений радиусов. Сила сопротивления определялась по [12] (из-за громоздкости выражение здесь не приводится) и оказалась в рассматриваемых условиях порядка 10^{-12} Н. Вычисленная на основании имеющихся значений действующих на наночастицу сил скорость её перемещения от частицы составила $\sim 4,4 \cdot 10^{-2}$ м/с.

В результате движения частицы, время нахождения наночастиц в пространстве около частицы определяется через их относительную скорость, которая зависит от расстояния наночастиц от поверхности частицы и зависит от толщины динамического пограничного слоя. Толщина динамического пограничного слоя оценивалась как $\delta \sim 2R_{\text{к}} \text{Re}^{-0,5}$ и для частиц из меди оказалась равной 75 — 100 мкм. Если рассматривать начальный этап движения медной частицы, когда дисперсная фаза образуется на расстоянии 12 мкм от поверхности частицы, то, в предположении линейного характера изменения скорости в пограничном слое и скорости частицы 0,69 м/с, искомое время составляет 2 мс. За это время частица дисперсной фазы успевает удалиться на расстояние 88 мкм от частицы. Результат расчётов соответствует наблюдаемому расхождению контуров осевого сечения дисперсной фазы.

Приведенные выше значения плотности дисперсной фазы относились к начальному этапу движения частицы. По мере остывания частицы плотность дисперсной фазы вблизи частицы падает, это падение определяется интенсивностью возгонки вещества частицы и скоростью его ухода от частицы. Массу m_T испаряющегося в единицу времени вещества с молекулярной массой μ и температурой T можно приближённо определить по уравнению Герца-Ленгмюра (иногда называемом уравнением Кнудсена-Ленгмюра)

$$m_T = \alpha (p_H - p_0) / \sqrt{2\pi \frac{RT}{\mu}}, \quad (4)$$

где α — коэффициент испарения; p_H и p_0 — давление насыщенных паров материала частицы и давление паров на расстоянии длины свободного пробега от поверхности твёрдого тела соответственно.

На рис. 4 представлен график вычисленного отношения массы m_T возгоняемого вещества при температуре T к количеству m_{2600} возгоняемого вещества при температуре 2600 К

$$\frac{m_T}{m_{2600}} = \frac{2600 p_H}{T p_{2600}} = \frac{2600}{T} 10^{\frac{-16565}{T} + 1,027 \lg T + 2,8639} \quad \text{в предположении малости } p_0$$

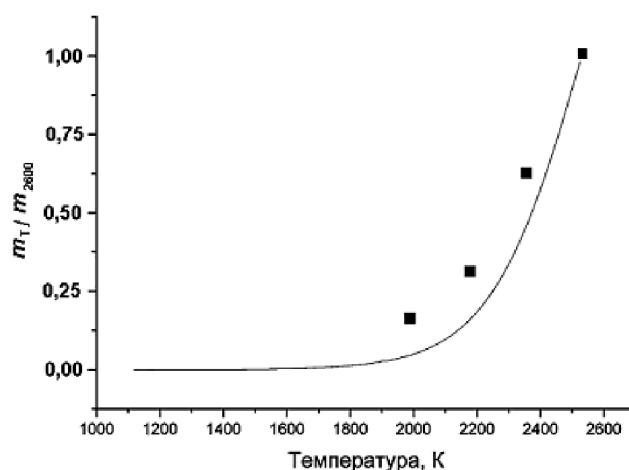


Рис. 4. Экспериментальные (чёрные квадраты) и вычисленные (сплошная линия) значения изменения относительной интенсивности сублимации для медной частицы.

Были также сделаны расчёты отношения m_T / m_{2600} по экспериментальным данным массы дисперсной фазы, осаждённой на подложку, результаты которого приведены на рис. 4 (при этом масса осаждённого оксида пересчитывалась в массу меди в предположении, что дисперсная фаза состояла из Cu_2O). Расчётные и экспериментальные, в том числе основанные на фотографиях треков частиц, данные показывают приблизительно одинаковый

темп падения плотности дисперсной фазы по мере падения температуры частицы меди.

Полученные данные по изменению плотности дисперсной фазы были использованы для расчёта заряда частиц по модели, изложенной в [10]. Выражения для расчёта из [13] здесь дополнены членами, учитывающими зависимость работы выхода от температуры и наличие свободных электронов вблизи поверхности частицы. Уравнение зарядки частицы выглядит следующим образом

$$\frac{dQ}{dt} = \pi \cdot r^2 n_{O_2} \left[v_{O_2} - \Psi(Q) \right] \cdot e + \pi \cdot r^2 n_e \left[v_e - \Psi(Q) \right] \cdot e - 4\pi \cdot r^2 F(Q) A T_1^2 \exp \left[-\frac{A_1 - \Delta A_1}{k T_1} \right] \exp \left[-\frac{1}{k} \left(\frac{dA_1}{dT} \right) \right] \quad (5)$$

Первый член в правой части (5) определяет поток отрицательных ионов кислорода из дисперсной фазы на поверхность частицы. Ионы кислорода образуются вследствие прилипания электронов к молекулам кислорода. Определяется этот поток как произведение площади поверхности частицы

$S = 4\pi \cdot r^2$ на концентрацию отрицательных ионов кислорода n_{O_2} , на одну четвертую часть средней скорости ионов кислорода, с учетом их торможения в электростатическом поле частицы, и на заряд электрона. Второй член в (5) аналогичным образом выражает поток электронов на частицу через плотность свободных электронов n_e и их среднюю скорость v_e . T_2 — температура границы образования дисперсной фазы. Функция величины отрицательного заряда частицы $\Psi(Q)$, учитывающая торможение потока ионов O_2 внутри кинетической зоны получена в работе [14]. Коэффициент $F(Q)$ определяет ослабление потока электронов с поверхности частицы за счет их упругого рассеяния молекулами азота, при котором часть электронов возвращается на частицу, и является функцией величины отрицательного заряда частицы. ΔA_1 — изменение работы выхода электрона с поверхности частицы, обусловленного эффектом Шоттки. При определении концентрации электронов в дисперсной фазе можно исходить из того, что электроны эмитируются совокупной поверхностью частиц дисперсной фазы и их поток равен потоку ионов кислорода (образующихся при прилипании термоэлектронов к молекулам кислорода) на совокупную поверхность [6], при этом концентрация ионов кислорода определяется выражением

$$n_{O_2} = 4AT_2^2 \left(\frac{8e^2 kT_2}{\pi m_{O_2}} \right)^{-\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{A_2}{kT_2} \right). \quad (6)$$

При таком определении концентрация ионов кислорода не зависит от концентрации частиц дисперсной фазы. Для исследованных высокотемпературных частиц это не всегда верно и, как показано в [10], концентрацию необходимо вычислять по формуле

$$n_{O_2} = 2 \left(\frac{m_e kT_2}{2\pi h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{A_2}{kT_2} \right) * \left(\sqrt{\frac{1}{4} + n \left(\frac{m_e kT_2}{2\pi h^2} \right)^{-\frac{3}{2}}} - \frac{1}{2} \right), \quad (7)$$

где m_e — масса электрона; h — постоянная Планка; n — плотность частиц дисперсной фазы в окрестностях частицы. Расчёт согласно (7) показал, что в слое толщиной 20 мкм вокруг медной частицы при 2500 К, размерах частиц дисперсной фазы 200 нм и их концентрации порядка 10^{18} м^{-3} плотность электронов составляет 10^{17} м^{-3} .

На рис.1 приведены результаты измерения заряда частиц, проведенных по методике, изложенной в [13]. На рис.1А представлены экспериментальные (черные прямоугольники) и расчетные результаты зависимость равновесного заряда на сферической частице меди $r=117 \text{ мкм}$ от ее температуры. Сплошная линия показывает зависимость, приведенную в [6]. Пунктиром обозначена зависимость, вычисленная по (5), (7). Решение оказалось весьма устойчивым по отношению к начальной плотности конденсированной фазы, значения слабо менялись при повышении плотности до 10^{22} м^{-3} . Решение по (5), (7), в отличие от приведенного в [6], отражает тенденцию изменения заряда, которая наблюдается на эксперименте. В настоящее время разрабатывается несколько иной подход к составлению уравнения (5), который позволит ещё более приблизить расчётные значения заряда к полученным в эксперименте. На рис.1Б представлены аналогичные зависимости (черные прямоугольники — экспериментальные значения заряда, сплошная линия — расчетные значения, верхняя при использовании (5), (7), нижняя — [6] частицы тантала с $r=185 \text{ мкм}$. Конденсированная дисперсная фаза частиц из тантала по предположению состоит из наиболее стабильного оксида Ta_2O_5 , имеющего работу выхода $A_2=4,65 \text{ эВ}$ [3]. Предельная максимальная температура существования дисперсной фазы ограничивается ве-

личины $T_2=1743\text{K}$, — температурой плавления оксида с разложением. В данном случае работа выхода с поверхности металлической частицы меньше работы выхода с наночастицы дисперсной фазы. И при достаточно высокой плотности наночастиц дисперсной фазы это способствует накоплению на частице тантала положительного заряда, что подтверждается экспериментально. При расчётах не учитывалось, что состав конденсированной фазы может меняться при достижении температуры образования соответствующего окисла, чем, по-видимому, объясняются пики на экспериментальных зависимостях.

При оценке адекватности эксперименту расчётов по модели следует учитывать и то, что в литературе не приводятся данные по значению термоэмиссионной постоянной металлических частиц и дисперсной фазы использовалось теоретическое значение $A=1,2\cdot 10^6\text{ A/m}^2$, а также, что дисперсная фаза тантала кроме оксида Ta_2O_5 содержит оксиды TaO_2 и TaO , значения работ выхода с которых в справочной литературе не удалось найти и поэтому не представилось возможности учесть их влияние на исследуемый процесс. Кроме того, модель [4] не учитывает целый ряд других процессов. Например, возгоняемый с поверхности металл должен конденсироваться, образуя всё более увеличивающиеся кластеры, которые при малых размерах проявляют неметаллические свойства, и работа выхода с них может, как возрастать, так и уменьшаться [15].

Литература

1. Suslov A.V., Trunov M.A., Semionov K.I. Receiving Micro-Nano Particles in the air // J. of Aerosol Sci.,- 1993. — Vol.24. — P.479-480.
2. Semenov K.I., Kalinchak V.V. Features of the condensed disperse phase formed around of a high-temperature metal particle moving in gas// 2nd International Conference PHYSICS OF LIQUID MATTER: MODERN PROBLEMS. — Kiev (Ukraine), 2003. — 2-11.P. P. 53.
3. Эмиссионные свойства материалов/ Фоменко В.С. — К.: Наукова думка, 1981. — 338с.
4. Семенов К.И., Лялин Л.А., Калинчак В.В. Термоэмиссионная зарядка седиментирующих металлических частиц// Тр. XX конференции стран СНГ „Дисперсные системы”. — Одесса. 2002. — С.241-242.
5. Semenov K.I., Lyalin L.A., Kalinchak V.V., Kopit N.H. Electro- mass transfer from the surface of the high-temperature metal particle in not isothermal conditions// 2nd International Conference PHYSICS OF LIQUID MATTER: MODERN PROBLEMS. — Kiev (Ukraine). 2003. — 2-10.P. P. 53.
6. Суслов А.В. Тепло-электрофизические аспекты монодиспергирования металлов повышенной тугоплавкости: Дис. ... д-ра. физ. — мат.наук: Одесса, 1998. 322 с.
7. Suslov A.V. Interaction of Cluster-Ion Media the Metal's Surface// Abstracts

- of the 14th Annual Meeting of the American Ass. for Aerosol Research. — Pittsburgh, USA, 1995. — P. 174.
8. Semenov K.I., Kalinchak V.V. Features of the condensed disperse phase formed around of a high-temperature metal particle moving in gas// 2nd International Conference PHYSICS OF LIQUID MATTER: MODERN PROBLEMS. — Kiev (Ukraine), 2003. — 2-11.P. P. 53.
 9. Корнилов В.Н., Шошин Ю.Л., Альтман И.С., Семенов К.И. Структура зоны горения и радиационных тепловых потерь одиночных частиц магния, которые горят в условиях естественной и вынужденной конвекции//Тр. международной конференции „Проблемы горения, баллистики и механики соударений”. Одесса. 2001 г. С. 122-128.
 10. Tong N.T., Bird G.A. The thermal force in the Low Density Limit// J. Colloid Int. Sci. — 1971. — Vol.35, №3. — P. 403-408.
 11. Шубин Ф.В. Тепловые процессы при сварке. Учебник. — Под ред. В.М.Качалова. — М.: Моск.энерг.ин-т, 1985. — 44 с.
 12. Beresnev S.A., Chernyak V.G., Fomyagin G.A. // Motion of a spherical particle in a rarefied gas. Part 2. Drag and thermal polarization. J. Fluid Mech. 1990. V.219. — P.405.
 13. Lyalin L.A., Semenov K.I., Kalinchak V.V., Kopit N.H. Thermoemission charging of sedimenting spherical metal particles// International Conference on the Physics Dusty and Combustion Plasmas “Dusty plasmas in application”. Odessa, Ukraine, 2004. P. 167-170.
 14. Лялин Л.А. Метод граничной сферы в теории фотоэмиссионной зарядки сферической седиментирующей аэрозольной частицы. //Физика аэродисперсных систем. — Одесса, 2001. Вып. 38. — С. 36-44.
 15. Нагаев Э.Л. Малые металлические частицы// Успехи физических наук. 1992, т. 162, №9. — С. 49-124.

К. І. Семенов

**Заряд рухомих в повітрі високотемпературних
сферичних частинок металів**

АНОТАЦІЯ

Наводяться результати вимірювань електричного заряду високотемпературних сферичних частинок вольфраму, молібдену, танталу і міді, радіусом десь 100 мкм, рухомих в повітрі за нормальних умов. Розрахунок заряду проводився на підставі даних по зсуву частинок в однорідному електричному полі. Експеримент показав, що частинки можуть мати як позитивний, так і негативний по знаку заряд. Приведені дані по вимірюванню густини конденсованої дисперсної фази в околицях частинки і розрахунок її заряду з урахуванням залежності густини дисперсної фази і роботи виходу від температури.

Semenov K. I.

**Charge of high temperature spherical particles
of metals that moving in air**

SUMMARY

Results over of measurings of electric charge of high temperature spherical particles of tungsten, molybdenum, tantalus and copper are brought, by a radius about 100 mkm, moving in mid air at normal condition. The calculation of charge was conducted on the base of data on displacement of particles in the homogeneous electric field. The experiment showed that particles can have both positive and negative sign charge. Data on measuring of closeness of the condensed dispersion phase in the environs of particle and calculation of particle charge are resulteted, taking into account dependence of closeness of dispersion phase and work of output on a temperature.