

ХАРАКТЕРИСТИКИ КОРОННОГО РАЗРЯДА С РЕАГИРУЮЩИМ ЭЛЕКТРОДОМ И СИНТЕЗ АЭРОГЕЛЕПОДОБНОГО ОКСИДА МОЛИБДЕНА

И.А. Ниязалиев, А.В. Токарев

Приведены результаты экспериментов по изучению характеристик коронного разряда с реагирующим молибденовым электродом в приложении синтеза аэрогелеподобного оксида молибдена. Обнаружено за-
пирание коронного разряда.

Ключевые слова: коронный разряд; запирание коронного разряда; аэрогелеподобный оксид молибдена.

Введение. Коронный разряд – электрический разряд, условием возникновения которого является наличие неоднородностей электрического поля вблизи коронирующего электрода, обусловленных большими значениями напряженности. Характеризуется малыми значениями тока и напряжениями порядка нескольких тысяч вольт.

При горении коронного разряда межэлектродный промежуток визуально делится на две области: приэлектродная область характерного свечения, носящая название генерационной, ионизационной или активной, в которой происходит ионизация молекул газа, и внешняя область, в которой происходит перенос заряда.

Для реализации короны применяют разрядные ячейки различной конфигурации, позволяющие получить большие напряженности, такие как “острие-плоскость”, “острие-полусфера”, “провод-плоскость”, “провод-цилиндр”, “провод-провод”, “острие-острие” и др. В случае конфигурации “провод-провод” и “острие-острие” и им подобных, реализуется биполярная корона, во всех остальных – реализуется униполярная. Для каждой конфигурации существуют свои критерии зажигания короны. Например, для конфигурации “провод-провод” необходимо выполнение усло-

вия $d/r > 5,85$, где d – межэлектродное расстояние; r – радиус коронирующих электродов [1].

В случае униполярной короны, в зависимости от знака коронирующего электрода, различают положительный и отрицательный коронный разряд. При напряжении меньше критического, в цепи наблюдается ток порядка 10^{-14} А, обусловленный переносом заряда ионами, образующимися в результате действия космических лучей и естественной радиоактивности. Затем, при увеличении напряжения происходит увеличение средней энергии электронов, что приводит к увеличению тока за счет вторичных процессов ионизации, механизм которой существенно зависит от полярности короны [1]. Однако, несмотря на различие в механизмах возникновения вторичных процессов, эффективное образование плазмы происходит при преобладании процессов ионизации над процессами рекомбинации и прилипания электронов [2].

Согласно формуле Пика [3], напряженность электрического поля в коронном разряде пропорциональна отношению текущей плотности газа к нормальной. То есть, при прочих равных условиях, уменьшение плотности газа путем нагрева приэлектродной области разряда приводит

к повышению тока и понижению напряжения зажигания короны [4], обусловленного ростом энергии носителей заряда за счет увеличения их длин свободного пробега.

В силу своих особенностей коронный разряд находит широкое применение в различных областях: электроочистке газов, дефектоскопии металлических канатов, синтезе озона, инициации химических реакций, электрографии и электростатической печати, осушке различных материалов, для возбуждения активной среды газовых лазеров [5–9].

В данной работе исследовано поведение коронного разряда, применяемого для управления процессом синтеза оксидов металлов, производимых так называемым методом “горячей нити”. Этот метод синтеза оксидов металлов заключается в нагревании металлического провода в атмосфере воздуха до температур, при которых начинается окисление материала провода и испарение оксидов. Данный метод достаточно просто реализуется для таких металлов как молибден и вольфрам. Для получения же соединений других металлов применяется хлорная технология [10]. Если указанный процесс организовать таким образом, чтобы продукты испарения вытягивались электрическим полем, путем организации разрядной ячейки, где коронирующим электродом является окисляемый провод, то получим коронный разряд с реагирующим электродом, характеристики которого, предположительно, могут в значительной степени отличаться от характеристик обычного коронного разряда.

Интересной особенностью применения коронного разряда для синтеза оксидов является возможность управлять процессом синтеза и осаждения продуктов на подложку, что позволяет регулировать свойства осаждаемого продукта. В частности, контроль плотности позволяет получить как достаточно плотный слой оксидов на подложке, так и сверхнизкоплотный аэрогелеподобный материал [11].

Исследования были проведены для синтеза оксидов молибдена, выбор которого обусловлен свойствами этого материала.

Эксперимент. Для изучения данного типа коронного разряда используется лабораторный стенд, схематически изображенный на рис. 1. Разрядная ячейка реализована по схеме “провод-цилиндр” со следующими параметрами: радиус внешнего дюралюминиевого электрода $R = 28$ мм, длина – 30 мм, радиус коронирующего молибденового электрода $r = 0,2$ мм. Для избежания отрицательного воздействия конвективного движения

газа, возникающего вследствие нагрева межэлектродного промежутка на осевую симметрию разряда, ячейка ориентирована вертикально.

Питание разрядной ячейки осуществляется от высоковольтного источника питания. Необходимая температура устанавливается в результате равновесия между джоулевым нагревом и конвективным охлаждением провода.

Результаты. Известно, что при нагревании молибдена до 900 К происходит активное образование оксидов молибдена, имеющих свойство возгоняться при указанных температурах. Если молибденовую проволоку, выполняющую роль коронирующего электрода нагревать, пропуская ток, то при малых значениях тока накала можно наблюдать повышение тока короны при фиксированном напряжении подаваемого на разрядную ячейку, вследствие уменьшения плотности приэлектродного слоя газа, приводящего к увеличению длины пробега ионов и электронов что, в общем, приводит к увеличению тока коронного разряда. Данное обстоятельство находится в полном соответствии с формулой Пика [3]. Затем, при дальнейшем повышении тока накала до 10 А и более, вследствие джоулева нагрева провода, температура которого регистрируется оптическим пирометром П, начинается активное образование оксидов молибдена, при испарении заряжающихся одноименным с электродом зарядом. Вследствие этой зарядки, частицы оксида вытягиваясь под действием электрического поля, отрываются от электрода и начинают движение по направлению к противоположному электроду. В результате этого перенос заряда в межэлектродном промежутке,

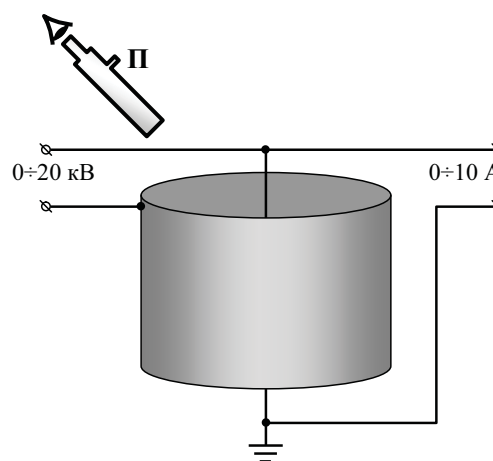


Рис. 1. Разрядная ячейка, реализованная по коаксиальной схеме. П – пирометр, регистрирующий температуру коронирующего провода.

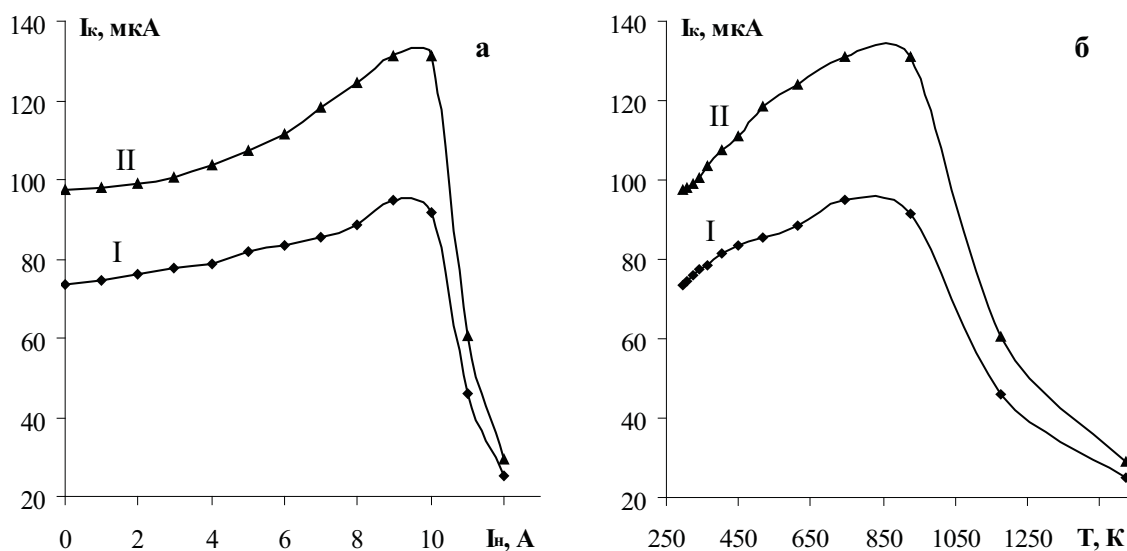


Рис. 2. Зависимость тока коронного разряда положительной (I) и отрицательной (II) полярности от тока накала (а) и температуры (б) коронирующего электрода.

наряду с электронами и ионами, осуществляется частицами оксида молибдена. Поскольку подвижность этих частиц намного меньше подвижности электронов и ионов, наблюдается уменьшение значений тока короны. При продолжающемся росте температуры все большее количество частиц оксида участвуют в переносе заряда, вытесняя электроны и ионы. Наблюдается явление запираания короны, заключающееся в значительном уменьшении тока коронного разряда.

Для количественных оценок степени запираания проведены измерения зависимостей тока коронного разряда I_k от тока накала I_n и температуры T молибденовой нити для положительной и отрицательной короны. В предыдущих работах [4, 11] представлены результаты исследований коронного разряда с высокотемпературной генерационной зоной, на основании которых были выбраны наиболее оптимальные параметры горения разряда с реагирующим электродом. На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости для короны, реализованной по коаксиальной геометрии разрядной ячейки, на которую подается фиксированное напряжение в 16 кВ. При этом напряжении токи короны составляют 73 и 98 μA для положительной и отрицательной полярности соответственно. Увеличив ток накала до 10 A мы нагреваем молибденовый провод до температуры активного образования оксидов молибдена. Данному току накала соответствует температура в 850–900 K , замеренная пирометром. Дальнейшее увеличение тока накала приводит к интенсивно-

му уменьшению диаметра коронирующего провода за счет сублимации, однако на фоне запираания короны данное увеличение тока разряда незначительно. Тем более истончение происходит в узкой области максимального нагрева провода, так как концы провода испытывают большее охлаждение за счет процессов теплопроводности.

На графиках видно, что при повышении тока накала до значений, при которых процесс образования оксидов молибдена максимален, происходит уменьшение тока короны в более чем в 3 раза по сравнению с токами, наблюдаемыми непосредственно перед началом сублимации частиц оксида молибдена. На графиках также заметно различие в механизмах горения положительной и отрицательной корон, выраженное в большем токе отрицательной короны по сравнению с током положительного коронного разряда. Разницу между токами корон разной полярности, постоянную по всему диапазону температур до начала окисления, можно интерпретировать как практическое отсутствие вклада термоэмиссии в рост тока разряда.

Следует заметить, что ток короны, как в случае положительной, так и отрицательной полярности, при запираании стремится к одной и той же величине. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что на этапе запираания коронного разряда происходит практически полное замещение носителей заряда при прочих равных условиях, что и приводит к уравниванию токов для положительной и отрицательной корон.

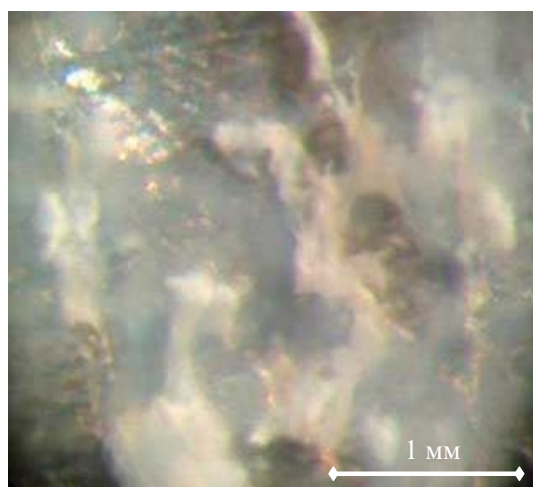


Рис. 3. Общий вид осажденного оксида молибдена.

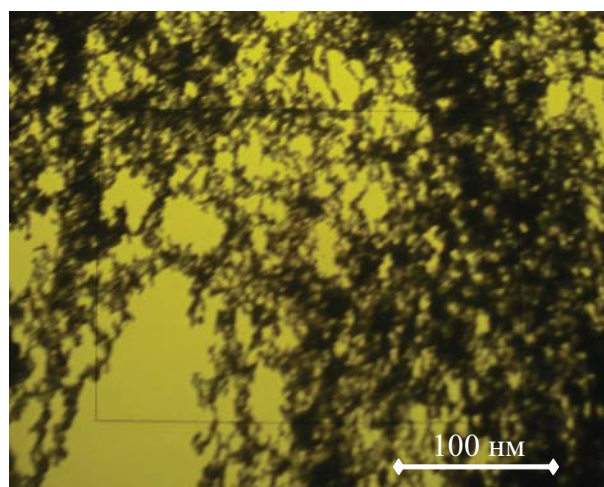


Рис. 4. Синтезированный оксид молибдена в просвечивающем электронном микроскопе.

Для количественных оценок результатов эксперимента были проведены исследования методами оптической микроскопии, электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии.

На рис. 3 показан осажденный материал. На снимке видно, что между дендритными образованиями белесого цвета наблюдаются “туманности”, которые являются вкраплениями аэрогелеподобного оксида молибдена MoO_3 .

Результаты электронной микроскопии зафиксированы на снимке (рис. 4), на котором различимы отдельные кластеры оксида молибдена, образующие аморфную аэрогелеподобную структуру. Дальнейшее увеличение приводит к разрушению структур либо к уходу из поля зрения, так как оксид молибдена является диэлектрическим материалом.

В рамках сотрудничества с Томским государственным университетом на базе Томского материаловедческого центра коллективного пользования продукты осаждения были исследованы рентгенографически и проведен их количественный анализ, результаты которого представлены на рис. 5. Анализ показал, что 86% продуктов синтеза составляет триоксид молибдена.

Выводы. Результаты работы показали, что коронный разряд с реагирующим электродом действительно, как и предполагалось, по вольтамперным характеристикам значительно отличается от обычного разряда в сторону уменьшения тока короны за счет практически полного замещения носителей заряда заряжающимися знаком короны кластерами оксида молибдена.

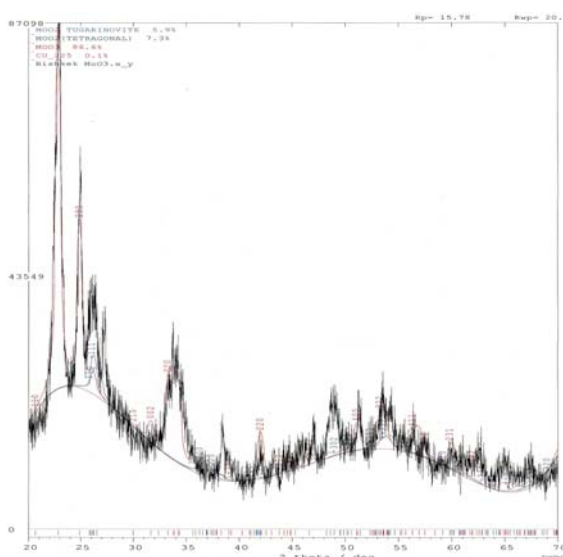


Рис. 5. Результаты количественного рентгеноструктурного анализа.

Данные оптической микроскопии косвенным образом подтвердили, что осаждение частиц на подложку происходит по двум сценариям: одни частицы микроскопического масштаба, имеющие заряд в несколько e при осаждении легко отдают заряд на подложку, образуя на поверхности подложки локальную неоднородность электрического поля, за счет чего подлетающие частицы осаждаются на этих остриях, что приводит к образованию дендритных структур. Другие частицы, наноразмерного масштаба, осаждаются

таким образом, что образуют аэрогелеподобные структуры, распределенные между дендритами, что наблюдается в оптический микроскоп.

Анализ продуктов осаждения в электронном микроскопе подтвердил наноразмерные масштабы той части осажденных оксидов, которые на рис. 3 представлены в виде “туманностей”.

На рентгенограммах видно, что рентгеновские пики наложены на более широкие, но менее интенсивные составляющие, что выдает аморфную структуру подвергнутого анализу материала. Для MoO_3 , содержание которого в продуктах осаждения составляет 86%, данное строение нехарактерно, но для аэрогелеподобного триоксида молибдена аморфная структура единственно возможна.

Литература

1. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. – М.: Наука, 1987.
2. Uhm, Han S. Influence of chamber temperature on properties of the discharge system // *Physics of Plasmas*. – 1999. – Vol. 6. – Issue 2. – P. 623–627.
3. Peek F.W. *Dielectric Phenomena in High Voltage Engineering*, Third Edition. – McGraw-Hill Book Company, Inc., 1929. – P. 42.
4. Лелевкин В.М., Ниязалиев И.А., Токарев А.В. Усредненные характеристики коронного разряда с высокотемпературной областью ионизации // *Вестник КРСУ*. – 2007. – Т. 7. – № 8. – С. 84–89.
5. Капцов Н.А. Коронный разряд и его применение в электрофильтрах. – М., 1947.
6. Ashmarin G.V., Lelevkin V.M., Niyazaliev I.A., Tokarev A.V. The estimation of steel rope quality by a corona discharge // *5 International Conference Plasma Physics and Plasma Technologies, Belarus*, 16–22 September. – Minsk, 2006. – Vol. 2. – P. 808–811.
7. Литвинов В.Е. Применение теории плазмы для исследования физических процессов в электрографии и электростатической печати // *Прикладная физика*. – 2002. – № 4. – С. 38–47.
8. Balcer B.E., Lai F.C. EHD-Enhanced Drying with Multiple-Wire Electrode // *Drying Technology*. – 2004. – Vol. 22. – Issue 4. – P. 821–836.
9. Salvermoser M., Murnick D.E. Efficient, stable, corona discharge 172 nm xenon excimer light source // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 94. – Issue 6. – P. 3722.
10. Зайцев О.С. *Химия*. Учебник. – М., 2008.
11. Ниязалиев И.А., Токарев А.В., Лелевкин В.М. Исследование процессов синтеза оксидов молибдена методом “горячей нити” и электроосаждения продуктов в коронном разряде // *ФХВС-5, Россия*, 22–25 апреля. – Томск, 2009. – С. 154–158.