

УДК 533.7

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПАРЕНИЯ ВОЛЬФРАМА В ПЛАЗМЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ИНДУКЦИОННОГО ПЛАЗМОТРОНА ЗА СЧЁТ МЕХАНИЗМА ТЕРМОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

Кусов А.Л.

Центральный научно-исследовательский институт машиностроения, г. Королёв, М.О.
kusov_al@mail.ru

Аннотация

Рассмотрен механизм испарения частиц порошка тугоплавких материалов вольфрама и карбида в плазме высокочастотного индукционного плазмотрона за счёт механизма термоэлектронной эмиссии. Показано, что при температурах частиц > 3900 К тепловой поток за счёт указанного механизма может превысить конвективный свободномолекулярный тепловой поток, передаваемый испаряющимся частицам порошка атомами и молекулами газа.

Ключевые слова: испарение, сублимация, порошки тугоплавких материалов, высокочастотный индукционный плазмотрон, термоэлектронная эмиссия, тепловой поток, разреженный газ.

ON THE POSSIBILITY OF THE TUNGSTEN EVAPORATION IN THE HIGH FREQUENCY PLASMOTRON PLASMA DUE TO THE THERMAL ELECTRON EMISSION PROCESSES

Kusov A.L.

*Central Scientific Research Machine Building Institute (TSNIIMash)
Russia, Korolev, Moscow Region*

Refractory powder particles evaporation such as tungsten and tungsten carbide in the high frequency plasmotron plasma due to the thermal electron emission processes is under the consideration. It was shown that as powder particles temperature > 3800 K heat flux due to the mentioned effect could be more than free molecular heat flux from gas atoms and molecules.

Keywords: evaporation, sublimation, refractory powders, high frequency plasmotron, thermal electron emission, heat flux, rarefied gas.

1. Введение

В ЦНИИ машиностроения был предложен и опробован плазмохимический способ производства наноструктурированных материалов и покрытий на установке с высокочастотным плазмотроном (ВЧ-плазмотрон) [1]. Этот способ основан на испарении исходного материала в виде порошка или жидких капель в потоке плазмы инертного газа. Для исследования процессов испарения была разработана расчётно-теоретическая методика и создана программа для ЭВМ [1]. Целью проводимых исследований являлось нахождение оптимальных условий работы установки: температуры, которая определяется энерговкладом, давления газа; соотношения расходов плазмообразующего газа и вещества материала; состава газа и способа подачи порошка в плазменный поток, при которых происходит наиболее полное испарение частиц. Расчётная методика включает решение уравнений движения, сохранения энергии и массы испаряющейся частицы. При давлениях в плазме $P < 0.1$ атм длина свободного пробега молекул газа сравнима (или менее) с размером испаряющихся частиц (~ 10 мкм) и имеет место переходный режим обтекания от режима

сплошной среды к свободномолекулярному потоку. Проведённый по данной методике расчёт равновесной температуры частиц углерода совпал с экспериментально определённым значением [1].

В процессе напыления покрытий из вольфрама и карбида вольфрама на стальной подложке получилось равномерное, с хорошей адгезией покрытие (рис. 1).

При напылении использовались порошки вольфрама и карбида вольфрама со средним размером (диаметром) частиц $\sim 20 \div 60$ мкм и $\sim 12 \div 40$ мкм соответственно. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон при давлениях $P = 10^3 \div 10^4$ Па, температура плазмы при этом составляла $T \sim 1$ эВ.



Рис. 1 Покрытие из вольфрама (слева) и карбида вольфрама (справа) на стали

Проведённые расчёты по методике [1] показали отсутствие заметного испарения W и WC при рабочих давлениях, в связи с чем возник вопрос о поиске других возможных механизмов испарения тугоплавких материалов в высокотемпературных потоках. Одним из таких механизмов может являться нагрев частиц за счёт передачи энергии частице электронами.

2. Свободномолекулярный тепловой поток

При давлении газа $P_f = 10^4$ Па и температуре $T_f \sim 1$ эВ длина свободного пробега атомов при столкновениях с атомами составляет $l \sim 25$ мкм, т.е. число Кнудсена для частиц порошка (отношение длины свободного пробега к диаметру частиц) $Kn > 0.5$, что позволяет использовать формулы для свободномолекулярного потока при определении потоков массы и энергии [1]. Сечение упругого столкновения электронов с атомами меньше газокинетического сечения упругого столкновения атомов с атомами, а концентрация электронов много меньше концентрации атомов, следовательно, длина их свободного пробега намного больше чем у атомов.

Унос массы материала с поверхности частицы, обусловленный процессом сублимации, можно оценить в приближении свободномолекулярного потока, используя формулу Кнудсена – Ленгмюра [1]:

$$\dot{m}_{FM} = \frac{\alpha_e}{4} \sqrt{\frac{8m_p}{\pi k T_w}} P_w(T) (1 - \dot{m}_b), \quad (1)$$

где α_e – вероятность адсорбции молекул испаряемого вещества частицей порошка (коэффициент прилипания к поверхности); T – температура поверхности частицы; $P_w(T)$ – давление насыщенных паров материала частицы; m_p – масса молекул испаряющегося материала; \dot{m}_b – безразмерный поток массы испаряющегося вещества на частицу; k – постоянная Больцмана. Зависимость давления насыщенных паров от температуры имеет вид [2]:

$$P_w(T) = A(T) \exp(-T_s/T), \quad (2)$$

где $A(T)$ – слабая функция от температуры.

Концентрация испаряемого вещества вдали от испаряемой частицы мала, так как расстояние между частицами велико, поэтому в свободномолекулярном режиме $\dot{m}_b = 0$, затем по мере увеличения размера частиц \dot{m}_b растёт. В [1] показано, что в практических приложениях обратным потоком молекул из газовой фазы на частицу можно пренебречь по сравнению с потоком молекул от испаряющейся частицы, т.е. считать, что $\dot{m}_b = 0$. В этом случае формула для потока массы (1) упрощается и принимает вид

$$\dot{m}_{FM} = \frac{\alpha_e}{4} \sqrt{\frac{8m_p}{\pi kT}} P_W(T). \quad (3)$$

Конвективный тепловой поток к поверхности частицы за счёт столкновений с ней атомов газа в случае свободномолекулярного течения при неподвижной относительно потока частицы, можно определить из следующей формулы [1]:

$$q_{FM} = \frac{\alpha_w}{2} \sqrt{\frac{8kT_f}{\pi m_g}} P \left(1 - \frac{T}{T_f} \right) - 2kT\dot{m}_{FM} \quad (4)$$

где α_w – коэффициент аккомодации поступательной энергии при столкновении молекулы с поверхностью (как правило, $\alpha_w \sim 1$); m_g – масса молекул буферного газа; T_f – температура газового потока.

Плазма внутри ВЧ-плазмотрона является слабоионизированной. Даже внутри разрядной камеры степень ионизации составляет всего несколько процентов. Присутствие ионов не добавляет ничего нового к рассмотренному выше механизму нагрева гранул порошка за счёт столкновений с атомами. Электроны же имеют массу, которая меньше массы протона в $m_p/m_e = 1836$ ($m_e = 9.109534 \times 10^{-31}$ кг, $m_p = 1.6726485 \times 10^{-27}$ кг). Соответственно отношение тепловых потоков для аргона и электронного газа при одной и той же плотности и температуре обоих согласно (4)

$$\frac{q_e}{q_{He}} = \sqrt{\frac{m_{Ar}}{m_e}} = \sqrt{\frac{40m_p}{m_e}} = 271, \quad (5)$$

т.е. более чем на два порядка выше. Тепловой поток от электронов пропорционален их объёмной доли, но даже при степени ионизации порядка процента, тепловые потоки (5) могут оказаться сравнимыми. И нагрев частиц порошка электронами может играть заметную роль.

3. Механизм термоэлектронной эмиссии для частиц порошка

В случае движения холодной частицы порошка в плазме, электроны проникают вглубь кристаллической решётки, заряжая частицу отрицательным зарядом, что препятствует дальнейшему попаданию электронов на поверхность частицы. Ионов при этом попадает на частицу в $\sqrt{m_+/m_e}$ раз меньше из-за меньшей их скорости (m_+ – масса иона). Когда частица нагреется до больших температур (порядка энергии Ферми), начнётся процесс термоэлектронной эмиссии с поверхности частицы [3, 4]. Возникающий поток холодных электронов с поверхности частицы будет компенсировать поток горячих электронов из плазмы на частицу и станет возможным нагрев частицы электронами. Температура частиц порошка ~ 0.3 эВ при температуре плазмы ~ 1 эВ, поэтому вылетающие электроны более холодные

Рассмотрим процесс термоэлектронной эмиссии с точки зрения переноса тепла подробнее. Согласно статистике Ферми – Дирака концентрация электронов определяется функцией распределения [3]

$$dn = f dp_x dp_y dp_z = \frac{2}{h^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{p^2}{2m_e kT} - \frac{\mu}{kT}\right) + 1} dp_x dp_y dp_z, \quad (6)$$

где p – импульс электрона; μ – энергия Ферми; b – работа выхода (работа, которую должен совершить электрон, чтобы с уровня Ферми выйти из металла); h – постоянная Планка.

Если рассматриваемые значения энергий $\frac{p^2}{2m_e} - \mu > b \gg kT$, можно пренебречь единицей по сравнению с экспонентой, в этом случае функция распределения переходит в

$$dn = f dp_x dp_y dp_z = \frac{2}{h^3} \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \exp\left(-\frac{p^2}{2m_e kT}\right) dp_x dp_y dp_z. \quad (7)$$

Функция распределения электронов по скоростям в интервале импульсов от p_z до $p_z + dp_z$ при интегрировании по импульсам p_x и p_y от $-\infty$ до ∞ равна [1]

$$dn_z = \frac{4}{h^3} \pi m_e kT \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \exp\left(-\frac{p_z^2}{2m_e kT}\right) dp_z. \quad (8)$$

Плотность термоэлектронного тока насыщения, или плотность тока вылетающих с поверхности металла электронов определяется интегралом

$$j_S = \int_{\sqrt{2m_e(\mu+b)}}^{\infty} e v_z dn_z, \quad (9)$$

где e – заряд электрона; v_z – скорость электрона. Интегрирование проводится для энергий электрона, $p_z^2/2m_e \geq \mu + b$. Проведя интегрирование получаем уравнение Ричардсона – Дэшмана [4]

$$j_S = A_0 T^2 \exp\left(-\frac{b}{kT}\right), \quad A_0 = \frac{4\pi m_e e k^2}{h^3} = 120 \frac{\text{А}}{\text{см}^2 \text{К}^2}, \quad (10)$$

На практике используют коэффициент пропускания электронов через потенциальный барьер α_b . В некоторых случаях эта величина может даже превышать единицу [4].

$$j_S = \alpha_b A_0 T^2 \exp\left(-\frac{b}{kT}\right), \quad (11)$$

Работа выхода для некоторых материалов, использовавшихся для напыления в ВЧ-плазматроне, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Работа выхода материалов b [5]

	Zn	C	Ti	W	Al	Si	Cu	Mo	Pt	Ni	Ta	Zr	V	Co
b , эВ	4.24	4.7	3.95	4.54	4.25	4.8	4.4	4.3	5.32	4.5	4.12	3.9	4.12	4.41

Вылетающий электрон должен преодолеть потенциальный барьер с энергией $\mu + b$, следовательно поток энергии вылетающих электронов равен

$$q_S = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{\sqrt{2m_e(\mu+b)}}^{\infty} f v_z \left(\frac{p^2}{2m_e} - \mu - b\right) dp_x dp_y dp_z = \frac{A_0}{e} T^2 \exp\left(-\frac{b}{kT}\right) 2kT, \quad (12)$$

т.е. каждый вылетающий электрон уносит в среднем энергию равную kT (T – температура металла) [4].

4. Нагрев частиц порошка за счёт термоэлектронной эмиссии

Диффузия электронов в плазме может быть амбиполярной, тогда электроны не смогут свободно падать на поверхность частиц порошка, удерживаясь в поле ионов. Ионы и электроны могут двигаться независимо около частицы порошка, если радиус Дебая больше масштаба частицы. Радиус Дебая R_D для условий ВЧ-плазмотрона равен (давление $P \sim 10^4$ Па, температура $T \sim 1$ эВ, концентрация электронов в разрядной камере $n_e < 10^{15}$ см⁻³) равен [4]

$$R_D = \sqrt{\frac{kT_f}{8\pi e^2 n_e}} > 6 \text{ мкм}$$

Радиус Дебая может быть на порядок меньше размера частиц порошка, поэтому нельзя считать, что в окрестности частицы ионы и электроны движутся независимо. На поверхности частицы возникнет двойной слой заряда с положительным зарядом на поверхности при преобладании тока термоэлектронной эмиссии и отрицательным зарядом на поверхности при преобладании тока электронов из газа на поверхность.

Найдём насколько ток при термоэлектронной эмиссии j_S отличается от тока электронов на поверхность частицы j_{eFM} в свободномолекулярном приближении:

$$\frac{j_S}{j_{eFM}} = \frac{\frac{A_0}{e} T_W^2 \exp\left(-\frac{b}{kT_W}\right)}{\frac{1}{4} X_e \frac{P_f}{kT_f} \sqrt{\frac{8kT_f}{\pi m_e}}}, \tag{13}$$

где T_W – температура поверхности частицы; P_f и T_f – давление и температура плазмы; X_e – молярная доля электронов в плазме. Отношение j_S/j_{eFM} при $X_e = 0.01$ приведено на рис. 2. Потоки j_S и j_{eFM} сравниваются при температуре ~ 3900 К. Далее термоэмиссионный ток не увеличивается из-за возникновения двойного электрического слоя на поверхности частицы порошка. Ток будет равен j_{eFM} .

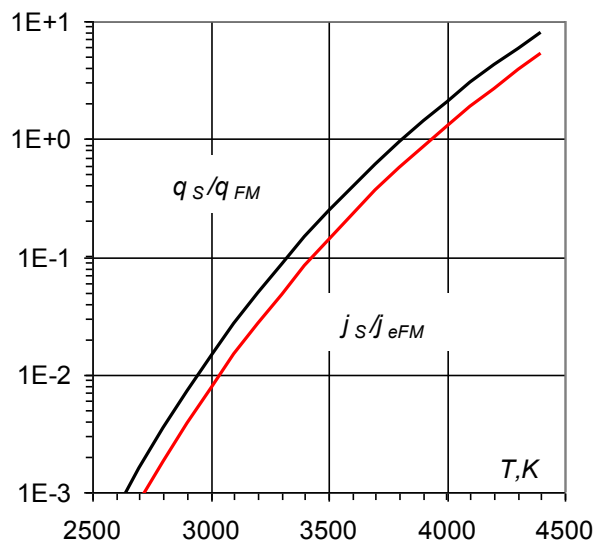


Рис. 2. Безразмерные ток и тепловой поток при термоэлектронной эмиссии

Отношение теплового потока для электронов к тепловому потоку в аргоне в свободно-молекулярном приближении равно

$$\frac{q_S}{q_{FM}} = \frac{\frac{A_0}{e} T_W^2 \exp\left(-\frac{b}{kT_W}\right) 2k(T_f - T_W)}{\frac{1}{4} \frac{P_f}{kT_f} \sqrt{\frac{8kT_f}{\pi m_{Ar}}} 2k(T_f - T_W)} \quad (14)$$

Зависимость q_S/q_{FM} показана на рис. 2. Видно, что тепловой поток термоэлектронной эмиссии составляет 10% при температуре ~3300 К и сравниваются при температуре ~3800 К. Отсюда следует, что нагрев частиц порошка за счёт термоэлектронной эмиссии может быть значительным в общем тепловом балансе при испарении тугоплавких материалов. В токамаках электронная температура может составлять до 10^7 К и тепловой поток может определяться только тепловым потоком за счёт электронов.

Если ток термоэлектронной эмиссии может превышать ток электронов из газа, именно последний и будет ограничивать поток электронов к частице. Тогда отношение тепловых потоков, подводимого за счёт электронов и атомов газа, при равенстве температур электронов и атомов, а также максвелловской функции распределения тех и других, равно

$$\frac{q_S}{q_{FM}} = X_e \sqrt{\frac{m_{Ar}}{m_e}} \quad (15)$$

Равновесные температуры частиц в плазменном потоке ВЧ-плазмотрона при давлении $P = 0.1$ атм определены в работе [2] и представлены в табл. 2 (T_{eq} – равновесная температура; T_{exp} – экспериментально измеренная температура; T_b – температура кипения при атмосферном давлении). Видно, что учитывать механизм нагрева частиц за счёт термоэлектронной эмиссии необходимо только для очень тугоплавких материалов, в частности: вольфрама, молибдена, тантала, циркония и т.д.

Таблица 2

Равновесная температура частиц

	Zn	C	Ti	W	Al	Si	Cu	Mo	Pt	Ni	Ta	Zr	V	Co
T_{eq}	930	3148	2745	4018	2090	2152	2242	3647	3180	1890	4177	3532	2828	1964
T_{exp}		3200												
T_b	1179	4473	3560	5828	2793	3573	2816	4973	4100	3073	5623	4613	3665	3230

Согласно расчётам и экспериментальным данным [6] степень ионизации в разрядной камере составляет несколько процентов, в рабочей камере менее десятой доли процента. Потому рассматриваемый механизм может приводить к нагреву частиц порошка только при прохождении порошка через разрядную камеру, что и было обнаружено при напылении. Однородное, с хорошей адгезией покрытие получается только при подаче порошка перед разрядной камерой, когда частицы пролетают и разрядную и рабочую камеры.

Заключение

По итогам работы можно сделать следующие выводы:

- механизм термоэлектронной эмиссии может косвенным образом приводить к нагреванию частиц тугоплавкого материала в высокотемпературном потоке за счёт столкновений электронов с частицей;

- указанный механизм существенен только для материалов, имеющих температуру испарения более 3900 К.

Литература

1. Власов В.И., Залогин Г.Н., Кусов А.Л. Сублимация частиц углерода в плазменном потоке, генерируемом в высокочастотном индукционном плазмотроне. Журнал Технической Физики, 2007, том 77, вып. 1., С. 30–37.
2. Кусов А.Л. Решение задачи испарения материалов в потоке плазмы инертного газа для оптимизации плазмохимического способа производства наноструктурированных материалов и покрытий. Перспективные материалы. Из-во ООО “Интерконтакт-Наука”. 2011. № 11. С. 25–36.
3. Сивухин Д.В. Общий курс физики: Учеб. пособие: Для вузов. В 5 т., Т.3 Электричество. Ч.2 – 3–е изд., – М.: Наука. Физматлит, 1996. – 320с.
4. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. 3-е изд. перераб. и доп. Долгопрудный: Издательский дом “Интеллект”, 2009, 736 с.
5. Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.
6. Власов В.И. Теоретические исследования течения высокотемпературного газа в разрядной и рабочей камерах ВЧ-плазмотрона // Космонавтика и ракетостроение. 2001. № 23. С. 18–26.

Статья поступила в редакцию 20 ноября 2014 г.