

03;10;11

Каскадное деление капель металлов при непрерывном заряджении в потоке электронов

© В.М. Кожевин, М.В. Горохов, Д.А. Явсин, С.А. Гуревич

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: vmk@pltec.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 13 сентября 2012 г.

Проводится анализ основных эффектов, определяющих эффективность каскадного деления капель, непрерывно заряжаемых в потоке электронов. Установлена иерархия характерных времен процессов зарядки, деформации и деления капель. Экспериментально обнаружено, что распределение полученных капель по размерам оказывается разрывным, точнее, оно состоит из трех отдельных пиков, соответствующих различным шагам процесса каскадного деления капель. Такой характер распределения хорошо согласуется с предсказаниями теоретического анализа.

Растущий интерес к получению материалов для новых практических применений стимулирует проведение работ по разработке технологий. В частности, большой интерес проявляется к созданию новых технологий формирования аморфных металлических наноструктур, обладающих высокой коррозионной стойкостью, прочностью и износостойкостью. В работе [1] показано, что необходимым условием получения аморфных наноструктур большинства чистых металлов является дробление сильно заряженных микрокапель расплава этих металлов на нанокაпли.

Этот процесс интенсивно исследовался в течение многих лет как теоретически [2], так и экспериментально [3]. Был обнаружен эффект каскадного деления заряженных капель, когда капля, заряженная до порога неустойчивости Рэлея [2], становится неустойчивой и начинает сбрасывать более мелкие капли, которые, в свою очередь, также неустойчивы и дробятся на еще более мелкие капли. Было также показано, что каждый шаг каскадного деления состоит из трех стадий (рис. 1). Вначале капля заряжается до порога неустойчивости Рэлея (рис. 1, *a*),

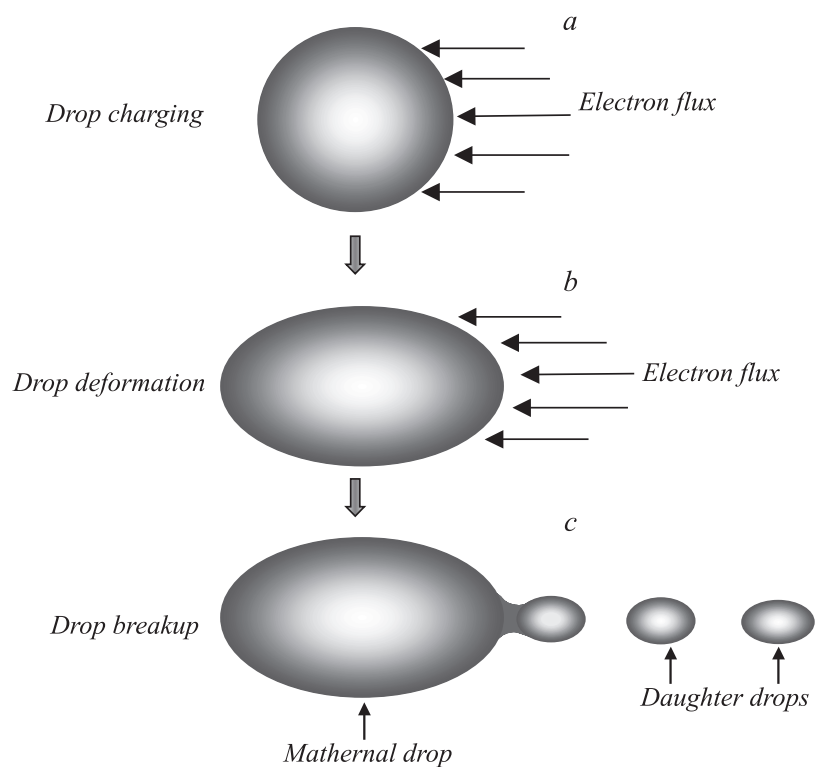


Рис. 1. Схема процесса зарядки и деления капель: зарядка капли (*a*), деформация капли (*b*), деление капли (*c*).

затем вытягивается в сфероид (рис. 1, *b*), и наконец происходит сброс более мелких капель с вершин сфероида (рис. 1, *c*).

Однако в работах [2,3] каскадный процесс деления рассматривался только для случая однократно заряженных капель, когда процесс деления прекращается как только капли теряют около четверти своего заряда и несколько процентов массы. Однако такой режим деления не подходит для создания наноструктур, поскольку массовая доля нанокapель в конечном продукте ничтожно мала и основная масса материала остается в крупных каплях.

Для увеличения массовой доли нанометровых капель необходимо осуществлять постоянную подзарядку капель на всех этапах их деления. В данной работе подзарядка капель осуществляется при помещении их в поток электронов и рассматриваются эффекты, определяющие эффективность деления капель, заряжаемых в таком потоке.

Рассматриваются характерные времена процессов, представленных на рис. 1, и проводится экспериментальная демонстрация реализуемости этих процессов.

Время зарядки капель τ_Q до предела Рэля находится с учетом вторичной эмиссии электронов из решения уравнения

$$\frac{dq}{dt} = (1 - \sigma)sj. \quad (1)$$

Здесь σ и j — коэффициент вторичной эмиссии электронов и плотность тока электронов, s — сечение захвата электронов каплей. Сечение захвата электронов с учетом их рассеяния на заряженной частице равно $s = \pi R_m^2(1 - eU/W_e)$, где R_m — радиус материнской капли, U — потенциал заряженной капли, W_e — энергия падающих электронов. Отметим, что при $eU > W_e$ капля не заряжается. В случае постоянной плотности тока из (1) следует, что

$$\tau_Q \approx \frac{Q_R}{(1 - \sigma)sj} \equiv \frac{8}{j(1 - \sigma)\delta} \left(\frac{\varepsilon_0 \alpha}{R_m} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

В формуле (2) $Q_R = 8\pi\sqrt{\varepsilon_0\alpha R_m^3}$ — заряд, соответствующий пределу Рэля, α — коэффициент поверхностного натяжения расплава (рис. 1), $\delta = 1 - eU/W_e$.

Оценку времени вытягивания капли в сфероид проведем, учитывая, что инкремент развития неустойчивости, описывается формулой [4]

$$\chi = \left(\frac{8\alpha(w^2 - 1)}{\rho R_m^2} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где ρ — плотность расплава. Параметр w , являющийся мерой перезаряженности капли, равен отношению заряда капли q к предельному заряду Рэля Q_R . Как следует из (3), при $w = 1$, когда $q = Q_R$, инкремент развития неустойчивости равен нулю, однако он возрастает по мере зарядки капли. Характерное время деформации капли τ_{def}

оценим, предполагая, что в течение этого времени капля заряжается слабо и параметр w остается близким к единице. В этом случае зависимость (3) можно представить в виде $\chi \approx \sqrt{16\alpha(w-1)/\rho R_m^3}$. При линейном нарастании заряда приращение параметра w за время деформации капли τ_{def} равно $\Delta w_{max} \equiv w_{max} - 1 = \tau_{def}/\tau_Q$. Характерное время деформации капли определим из условия $\tau_{def}\chi \approx 1$, выбирая разность $w - 1$ равной среднему ее значению за время деформации $\overline{w - 1}$, которое равно $\tau_{def}/2\tau_Q$.

Выражение для времени τ_{def} можно найти из решения уравнения $\tau_{def}\chi(\tau_{def}) = 1$

$$\tau_{def} = R_m \left(\frac{\rho\tau_Q}{8\alpha} \right)^{1/3}.$$

Подставляя выражение (2) в (4), получаем, что время деформации капли равно

$$\tau_{def} = \left(\frac{\varepsilon_0}{\alpha} \right)^{1/6} \left(\frac{\rho}{j(1-\sigma)\delta} \right)^{1/3} R_m^{5/6}. \quad (5)$$

Соответственно отношение времен τ_Q и τ_{def} описывается выражением

$$\frac{\tau_{def}}{\tau_Q} = \frac{1}{8\pi} \left(\frac{\rho j^2 (1-\sigma)^2 \delta^2 R_m^4}{\varepsilon_0 \alpha^2} \right)^{1/3}. \quad (6)$$

Отметим, что параметры σ и δ в общем случае зависят от энергии электронов, но в рассматриваемых нами случаях ($W_e \approx 5$ keV) можно считать, что $(1-\sigma)\delta \approx 0.1$. Поэтому из (6) следует, что при $j < 1$ A/cm² для всех капель, радиус которых не превышает 10 μ m, выполняется неравенство $\tau_{def} \ll \tau_Q$. Поскольку $w \leq w_{max}$, а $w_{max} = 1 + \tau_{def}/\tau_Q$, то ранее сделанное предположение о том, что в течение времени деформации капли параметр w остается близким к единице, является оправданным в этих условиях.

На второй стадии процесса, когда дочерние капли эмитируются с полюсов материнской капли, происходит сброс 25% ее заряда [2]. Соответственно число эмитированных капель равно $N_d \approx 0.25Q_m/Q_d$ (здесь Q_m и Q_d — заряды материнской и дочерней капель). Как показано в [2], в момент отрыва дочерних капель заряды материнской и дочерней капель близки к порогу Рэлея, и можно считать, что $Q_m \approx 8\pi\sqrt{\varepsilon_0\alpha R_m^3}$, $Q_d \approx 8\pi\sqrt{\varepsilon_0\alpha r_d^3}$ (r_d — радиус дочерней капли). Из этого следует, что число эмитированных капель оценивается как $N_d \approx 0.25(R_m/r_d)^{3/2}$.

Поскольку характерное время сброса четверти заряда τ_{disch} равно $\tau_{disch} = N_d/v_{eject}$, то необходимо определить частоту выброса дочерних капель, которая может быть оценена исходя из предположения, что дочерняя капля за время отрыва от материнской проходит расстояние, сравнимое со своим размером $\approx 2r_d$. Сила кулоновского расталкивания, под влиянием которой происходит отрыв дочерней капли, оценивается как $F \approx Q_m Q_d / 4\pi\epsilon_0 R_m^2$. Учитывая, что Q_m и Q_d близки к порогу Рэлея, получаем, что

$$F \approx 16\pi\alpha \sqrt{\frac{r_d^3}{R_m}}. \quad (7)$$

Используя (7), легко оценить время, требуемое для преодоления дочерней каплей расстояния $2r_d$. Обратную величину этого времени можно рассматривать как максимально возможное значение частоты выброса дочерних капель

$$v_{eject} \approx \left(\frac{F}{4r_d \rho V_d} \right)^{1/2} = \left(\frac{3\alpha}{\rho R_m^{1/2} r_d^{5/2}} \right)^{1/2}. \quad (8)$$

Из (2), (4) и (8) находятся отношения τ_{disch}/τ_Q и τ_{disch}/τ_{def} . Они равны

$$\begin{aligned} \frac{\tau_{disch}}{\tau_Q} &= \frac{j(1-\sigma)\delta}{8\pi\alpha} \left(\frac{\rho}{3\epsilon_0} \right)^{1/2} r_d^{1/4} R_m^{9/4}, \\ \frac{\tau_{disch}}{\tau_{def}} &= \frac{1}{4\sqrt{3}} \left(\frac{\rho}{\epsilon_0} \right)^{1/6} \left(\frac{j(1-\sigma)\delta}{\alpha} \right)^{1/3} \frac{R_m^{11/12}}{r_d^{1/4}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Из [9] видно, что при всех реальных значениях плотности тока для капель микронного размера справедливы неравенства $\tau_{disch} \ll \tau_Q$ и $\tau_{disch} \ll \tau_{def}$. Таким образом, иерархия времен различных процессов описывается системой неравенств $\tau_{disch} \ll \tau_{def} \ll \tau_Q$.

Материнская капля после сброса дочерних капель становится устойчивой и сферической. Затем капля снова заряжается до предела Рэлея в течение времени $\tau_Q/4$, становится неустойчивой и вновь начинает сбрасывать дочерние капли. Схематически процесс зарядки и деления капель представлен на рис. 2. При этом, как видно из рисунка, начинается пилообразный процесс зарядки–разрядки капли.

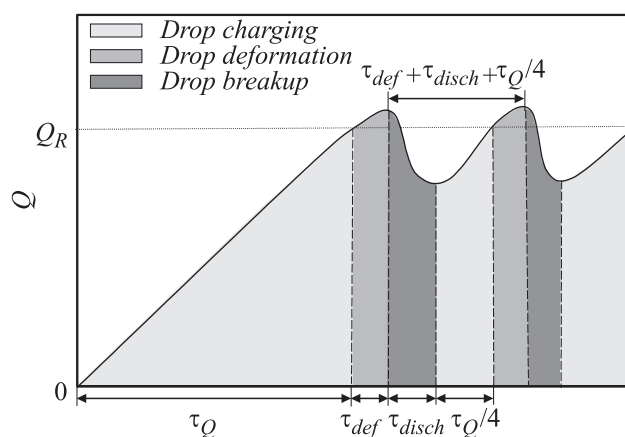


Рис. 2. Зависимость заряда капель от времени их нахождения в потоке электронов.

Важно также, что заряд дочерних капель немного превышает порог Рэлея [2], поэтому практически сразу после отделения дочерних капель от материнской начинается распад дочерних капель, т.е. процесс деления приобретает каскадный характер. Если размер дочерних капель превышает 70–80 nm, то динамика их распада также описывается вышеприведенными формулами. При меньшем размере капель существенную роль начинают играть эффекты, обусловленные вязкостью расплава, и распад материнской капли происходит путем деления на две-три части сравнимых размеров, заряд которых меньше Q_R . При этом капли, размер которых меньше 20–25 nm, невозможно зарядить до заряда Рэлея. Это обусловлено тем, что электрическое поле на поверхности капель такого размера, заряженных до предела Рэлея, превышает $7 \cdot 10^7$ V/cm. При такой напряженности поля плотность тока полевой эмиссии с капель типичных металлов превышает 1 A/cm², что приводит к уменьшению заряда капли и прекращению процесса ее деления.

Учитывая вышеописанные особенности деления капель, получаем, что при размере материнских капель первого поколения около $1 \mu\text{m}$ размер дочерних капель составляет 100 nm, а размер дочерних капель

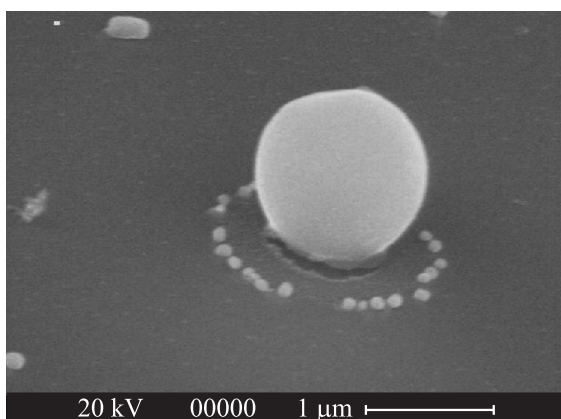


Рис. 3. СЭМ-микрофотография поверхности подложки после осаждения на нее потока капель.

второго поколения близок к 10 nm. Деление капель останавливается из-за возрастания тока полевой эмиссии с их поверхности.

Экспериментальные исследования проводились на установке, состоящей из блока генерации микрокапель и блока их деления, причем структура блока деления была такой же, как в [1]. Генерация микрокапель осуществлялась в результате плавления микрочастиц, транспортируемых в поток электронов в виде порошка. Полученные в процессе плавления и дальнейшего деления микрочастиц капли осаждались на кремниевую подложку, на которой они остывали и солидифицировались.

Исследования структуры полученных образцов проводились методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе CamScan S4-90 FE. На рис. 3 представлена микрофотография поверхности подложки. Как видно из рисунка, рядом с частицей микронного размера находится набор наночастиц, размер которых варьируется в диапазоне 50–100 nm. Кроме того, при увеличении масштаба изображения удалось обнаружить большое число наночастиц с размером около 10 nm.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований показывают, что распределение полученных капель по размерам оказывается

разрывным, точнее, оно состоит из трех пиков, соответствующих различным шагам процесса каскадного деления капли. Этот вывод хорошо согласуется с предсказаниями теоретического анализа и подтверждается данными экспериментов по электростатическому диспергированию жидкостей [4]. Отметим также, что явление каскадного деления расплавов металлов экспериментально подтверждено впервые.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, государственный контракт № 16.513.11.3137.

Список литературы

- [1] Горохов М.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Анкудинов А.В., Ситникова А.А., Гуревич С.А. // ЖТФ. 2012. Т. 82. В. 6. С. 135–140.
- [2] Ширяева С.О., Григорьев А.И. // ЖТФ. 1989. Т. 59. В. 6. С. 192–194.
- [3] Григорьев А.И., Ширяева С.О. // ЖТФ. 1991. Т. 61. В. 3. С. 19–28.
- [4] Ширяева С.О., Григорьев А.И., Григорьева И.Д. // ЖТФ. 1995. Т. 65. В. 9. С. 39–46.