

21. *Parilis E.* Survey of Phenomena in Ionized Gases, Invited Papers JAEA, Vienna. — 1968. — P. 309—323.
22. *Propst F., Luscher E.* // *Phys. Rev.* — 1963. — V. 132. — P. 1037—1044.
23. *Дорожкин А.А., Петров Н.Н.* // *ФТТ.* — 1975. — Т. 17. — С. 1848—1852.
24. *Петров Н.Н., Дорожкин А.А.* // *ФТТ.* — 1961. — Т. 3. — С. 53—58.
25. *Ferron J., Alonso E., Baragiolo R., Oliva-Florido A.* // *J. Phys. D. Appl. Phys.* — 1981. — V. 4. — P. 1707—1721.
26. *Айбунд М.П., Поленов Б.В.* / Вторично-электронные умножители открытого типа и их применение. — М.: Энергоиздат. 1981. — С. 138.
27. *Beuhler R., Friedman L.* // *Int. J. Mass Spect. Ion Phys.* — 1977. — V. 23. — P. 81—87.
28. *Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В. и др.* // *ЖАХ.* — 1984. — Т. 40. — С. 1160—1168.
29. *Horning E., Horning M., Carrol D. etc.* // *Anal. Chem.* — 1973. — V. 45. — P. 936—942.
30. *Гольдин А.А., Гузиков Е.С., Исаков Ю.А.* // Научное приборостроение: сб. научн. тр. — Л.: Наука, 1982. — С. 140—143.
31. *Зандберг Э.Я.* // *ЖТФ.* — 1955. — Т. 25, Вып. 10. — С. 1386—1392.
32. *Добрецов Л.Н.* Электронная и ионная эмиссия. ГИТТЛ. — 1952. — С. 350.
33. *Schram B., Voerboom A., Kleine W., Kistemaker J.* // *Physica.* — 1966. — V. 32. — P. 749—754.
34. *Петров Н.Н.* // *Изв. АН СССР.* — 1960. — Т. 24. — С. 673—680.

Рукопись поступила 09.10.90

Н.В. Краснов, М.З. Мурадымов, С.И. Шевченко

(Институт аналитического приборостроения АН СССР,
Ленинград)

КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЭГД-РАСПЫЛЕНИЯ ЖИДКОСТИ

Уже четверть тысячелетия человечество бьется над разгадкой эффекта влияния электрического поля на скорость выкапывания жидкости из капилляра. Полтора столетия прошло с момента получения Рэлеем соотношения между предельно допустимым зарядом q_p капель и их радиусом r с учетом коэффициента поверхностного натяжения и диэлектрической проницаемости

жидкости. На протяжении нашего столетия наблюдается все увеличивающийся интерес к этому эффекту, что объясняется широким диапазоном его применения, например, для создания электростатических ракетных двигателей, устройства ввода растворов исследуемых веществ при атмосферном давлении в масс-спектрометр, массопереноса в эпитаксиальных установках, туманов, для распыления лакокрасочных материалов и т.д. [1—5].

До современного развития техники изучение электрогидродинамического распыления жидкостей осуществлялось визуальным наблюдением со словесным описанием состояния поверхности мениска и поведением факела микрокапель распыленной жидкости. Появление техники высокоскоростного дагерротипирования со скоростью до 10^6 кадр/с, осциллографирования, чувствительных электронных приборов, способных измерять токи до 10^{-17} А при нормальных условиях, а также масс-спектрометрических приборов и методов дало возможность получить новую, документированную информацию, что позволило сделать резкий скачок в понимании механизма рассматриваемого явления. Однако крупным недостатком, значительно снижающим ценность практически всех проведенных ранее работ, является некомплексность проделанных исследований, что затрудняет применение выбранного теоретического подхода для описания тех или иных экспериментальных данных, не объединенных в общую комплексную систему. Так, в одних работах осуществлялось изучение вольт-амперной характеристики электрогидродинамического распыления при визуальном наблюдении мениска [6], в других изучался факел этого распыления также при визуальном контроле мениска жидкости [7], но сопоставление режимов распыления, поведения мениска жидкости, хода измеренной зависимости не производилось. Каждого исследователя интересовал какой-то один параметр электрогидродинамического распыления, что и нашло свое отражение в статьях.

Исходя из этого, можно предположить, что комплексное исследование характеристик электрогидродинамического распыления, как то: форма и состояние мениска распыляемой жидкости; форма факела диспергированных микрокапель; вольт-амперная характеристика процесса распыления, характеризующая величину тока, протекающего через капилляр в зависимости от напряжения между капилляром и антиэлектродом, с учетом варьируемых параметров (геометрические размеры системы, расход жидкости), значительно продвинет в понимании общей физической картины процесса электрогидродинамического распыления жидкости.

Экспериментальная установка и методика измерений

Схема экспериментальной установки, на которой проводилось комплексное исследование характеристик электрогидродинамического распыления, представлена на рис. 1. В блок распыления (1), конструкция которого позволяет варьировать расстояние между металлическим капилляром и антиэлектродом, через тефлоновый капилляр от шприцевого насоса (2) подавалась жидкость с фиксированной объемной скоростью. Кроме того, на металлический капилляр подавалось высокое напряжение от управляемого высоковольтного источника (3). Управляющее напряжение, которое могло автоматически изменяться во времени с регулируемой скоростью, вырабатываемое блоком управления (4) и пропорциональное напряжению, подаваемому на капилляр, подавалось как на источник (3), так и на вход „X“ двухкоординатного самописца ПДП-4 (5). Ток, переносимый заряженными микрокаплями от капилляра к антиэлектроду, стекал на землю через измерительное сопротивление (6), при этом напряжение, снимаемое с измерительного сопротивления, пропорциональное току электрогидродинамического распыления, подавалось на вход „Y“ двухкоординатного самописца (5). Таким образом на самописце регистрировалась вольт-амперная характеристика процесса распыления. Для визуального наблюдения использовался длиннофокусный микроскоп МБС-9, совмещенный с фотоприставкой с электромеханическим затвором *mf-24/36* (7), управляемый от блока (8), что позволяло фотографировать либо мениск жидкости на торце капилляра, либо факел диспергированных микрокапель; (9) — осветитель.

В качестве рабочей жидкости использовался 50%-ный водный раствор метилового спирта (CH_3OH), а в масс-спектрометрическом эксперименте использовался раствор соли цезия с концентрацией 10^{-3} М в этой жидкости. При проведении экспериментов изменяемыми параметрами в блоке распыления были: расстояние капилляр — антиэлектрод (5–50 мм); диаметр металлического капилляра (0.12–0.5 мм); скорость объемной подачи жидкости ($0.5 \cdot 10^{-10}$ – $6 \cdot 10^{-10}$ м³/с). Для масс-спектрометрического анализа продуктов распыления в качестве источника ионов использовался блок распыления, конструктивно подобный (1), совместно с газодинамической системой ввода заряженных частиц из области с атмосферным давлением, при котором происходит распыление исследуемого раствора, в область высокого вакуума масс-анализатора. Использование такой конструкции позволило разработать метод экстракции ионов из раствора при атмосферном давлении ЭРИАД для масс-спектрометрического анализа растворов органических веществ [2]. В качестве сопла — входной диафрагмы газодинамической системы — использовался антиэлектрод блока распыления с отверстием в центре диаметром 0.3 мм. В экспериментах для масс-анализа ионной компоненты продуктов распыления использовался статический масс-спектрометр с двойной

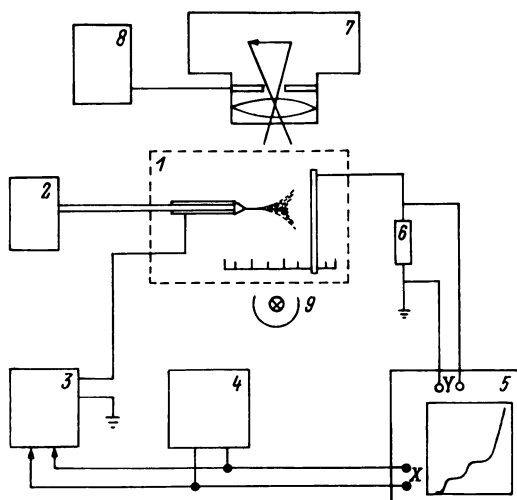


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

фокусировкой MX1320 с диапазоном масс 1—1000 Дальтон при ускоряющем напряжении 2.5 кВ. Режим работы газодинамической системы транспортировки ионов выбирался таким, чтобы предотвратить процесс кластеризации нейтральных молекул растворителя на ионах в сверхзвуковой струе, что достигалось подводом дополнительной энергии ионам в области с высоким давлением фонового газа (30 торр.) при использовании управляемого напряжения между первой и второй диафрагмами газодинамической системы [2]. Описанные экспериментальные установки позволили провести комплексные исследования нескольких характеристик электрогидродинамического распыления жидкости одновременно.

Вольт-амперная характеристика ЭГД-распыления

Вольт-амперные характеристики процесса распыления для различных потоков жидкости Q при расстоянии между капилляром и антиэлектродом $L = 10$ мм и диаметром капилляра $D = 0.12$ мм представлены на рис. 2. На рис. 3 представлены фотографии мениска и факела режимов распыления для вольт-амперной характеристики 1 с потоком жидкости $Q = 0.35 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$. На оси абсцисс (см. рис. 2) отмечены области напряжений, прикладываемых между электродами, характеризующие существование того или иного режима распыления. Соответствующие этим режимам фотографии представлены на рис. 3. В области \odot напряженности электрического поля недостаточно для вытягивания мениска жидкости и срывания капли, распыления нет. В области \ominus происходит переход к устойчиво-

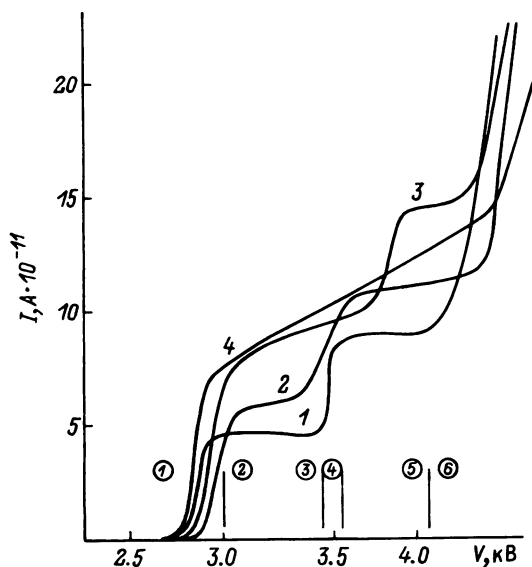


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики процесса электрогидродинамического распыления жидкости для различных потоков Q . 1 — $Q = 0.35 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$; 2 — $Q = 0.49 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$; 3 — $Q = 0.98 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$; 4 — $Q = 1.4 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$

му режиму, образуется неустойчивый мениск, срываются крупные капли. При приближении к зоне ③ мениск длиной порядка нескольких диаметров капилляра приобретает устойчивую форму. В области автопульсационного режима ④ мениск пульсирует от почти сферической формы до вытянутой, переходящей в струю, причем при увеличении напряжения пульсирующая часть уменьшается в размерах. Область ⑤ соответствует переходу от автопульсационного к гармоническому режиму распыления. В области гармонического распыления ⑥ мениск приобретает неп пульсирующую конусную форму. С вершины мениска эмиттируется цепочка микрокапель, сливающихся в непрерывную линию на фотографии. При дальнейшем увеличении напряжения мениск искривляется, становится несимметричным, далее возникает многоструйный режим распыления ⑦. Таким образом, эксперименты по изучению процесса электрогидродинамического распыления жидкости показали, что существует однозначная связь между видом мениска жидкости и режимом распыления.

Проведенные измерения позволили определить диапазоны существования перечисленных режимов (рис. 4). Re — число Рейнольдса, характеризующее поток жидкости и сосчитанное по внутреннему диаметру капилляра. 1 — начало распыления; 2 — автопульсационный режим; 3 — переходная зона; 4 — гармонический режим; 5 — переход к многоструйному режиму.

К характеристикам электрогидродинамического процесса распыления можно отнести такие параметры получаемых микрокапель, как частота их генерации, размер, удельный заряд и распределение капель по размерам и зарядам. Причем, как не трудно видеть, частота генерации f связана с размером (объемом V) капель и расходом жидкости Q через капилляр соотношением $f = Q/V$, а с током I , текущим через капилляр, и зарядом капель q , выражением $f = I/q$, при этом предполагается, что весь ток I переносится каплями. Рассмотрим параметры микрокапель, получаемых в результате гармонического режима электрогидродинамического распыления (см. кривую 1, рис. 2), когда поток жидкости через капилляр $Q = 0.35 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$, а радиус микрокапель $r = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ определен из соотношения известного диаметра капилляра к диаметру микрокапель (см. рис. 3), что совпадает с результатами, полученными в работе [7] методом малоуглового светорассеяния. Величина электрического тока, протекающего в цепи капилляр — антиэлектрод для

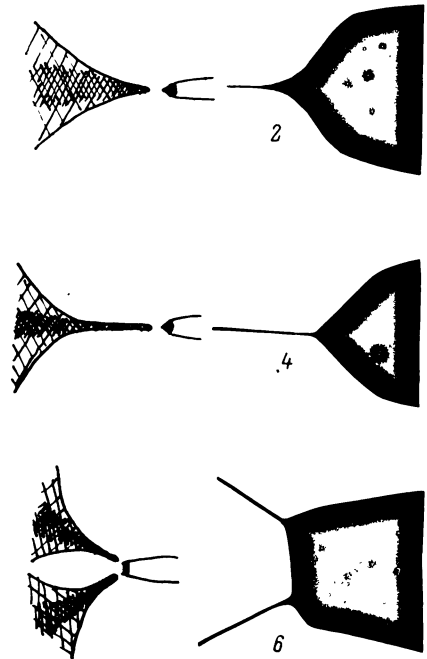


Рис. 3. Фотографии мениска и факела распыления (для зависимости 1, рис. 2)

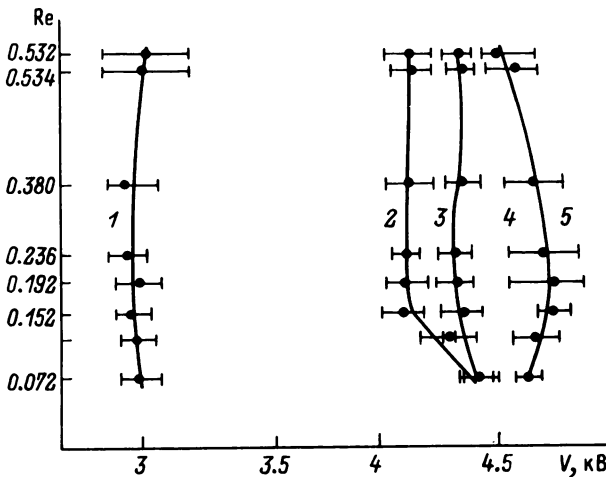


Рис. 4. Области существования режимов распыления

гармонического режима распыления $I = 9 \cdot 10^{-11}$ А (см. рис. 2). Используя выражения для f , получим, что для данных экспериментальных условий $f = 520$ кГц, а $q = 1.7 \cdot 10^{-16}$ Кл.

Определим удельный заряд каплей формулой $q = I/Q$, при этом величина электрического тока I соответствует гармоническому режиму распыления, а величина Q соответствует потокам для кривых 1, 2, 3 (см. рис. 2). В результате получим, что для кривой 1 при $Q = 0.35 \cdot 10^{-10}$ м³/с в гармоническом режиме $q_3 = 2.57$ Кл/м³, для кривой 2 при $Q = 0.49 \cdot 10^{-10}$ м³/с $q = 2.35$ Кл/м³, для кривой 3 при $Q = 0.98 \cdot 10^{-10}$ м³/с $q = 1.53$ Кл/м³, т.е. с увеличением расхода удельный заряд имеет явную тенденцию к уменьшению, что хорошо согласуется с выводами работы [8], в которой средний удельный заряд капли уменьшался с увеличением массового расхода Q . Не трудно определить, что заряд капли с $r = 2.5 \cdot 10^{-6}$ м и $q = 2.57$ Кл/м³ равен $q = 1.7 \cdot 10^{-16}$ Кл, в то время как рэлеевский заряд для каплей таких размеров $q_p = 8\pi\sqrt{\gamma\epsilon_0}r^3 = 4.67 \cdot 10^{-14}$ Кл. Таким образом, оценки показывают, что полный заряд каждой из генерируемой при электрогидродинамическом распылении жидкости микрокапли оказывается на два порядка меньше рэлеевского заряда при данных условиях эксперимента. Эти результаты противоречат теоретическим выводам работы [9], утверждающим, что при таком способе распыления жидкости получающиеся микрокапли имеют заряд несколько больше рэлеевского.

Мениск

Как отмечалось выше, при обсуждении вольт-амперной характеристики процесса распыления форма мениска однозначно связана с установившимся режимом распыления (участком вольт-амперной характеристики). Мениск в режиме автопульсаций (участок ② — ③ на кривой 1 (см. рис. 2)) не является стабильным, а пульсирует, при этом струя, вытягиваемая из мениска, разбивается на капли, образующие далее факел. В гармоническом режиме распыления мениск принимает форму, близкую к конусной, однако в отличие от результатов работы [8] угол раствора конуса не является независимым от прикладываемого напряжения. Оказалось, что этот угол меняется от 70 до 95°.

При переходе от гармонического режима (участок ④ — ⑤ кривой 1 (см. рис. 2)) к режиму, соответствующему резкому росту кривой 1, конусный мениск сначала втягивается в капилляр при увеличении напряжения между электродами. Последующее увеличение напряженности электрического поля приводит к появлению нескольких струек, истекающих

практически с торца капилляра, при этом струйки образуют „корону“, которая при определенных условиях вращается вокруг оси капилляра.

Факел

Из всего многообразия известных до настоящего времени видов факела дисперсных частиц, полученных электрогидродинамическим способом распыления жидкости, в настоящей работе наблюдался только один тип факела — „метелка“. Кроме фотографиярования всего факела, было проведено фотографиярование с большим разрешением участка факела в месте его образования. Оказалось, что для условий эксперимента все режимы мелкодисперсного ($r \ll$ диаметра капилляра) распыления дают вблизи кончика мениска факел в виде последовательности микрокапель. Линейная последовательность капель на расстоянии порядка диаметра капилляра расширялась, образуя далее факел в виде метелки. К настоящему моменту предложено много моделей образования факела такого типа, из которых наибольшего внимания заслуживают лишь три.

Первая. Полученные в результате электрогидродинамического распыления заряженные микрокапли с $q < q_p$ в процессе своего движения в плотном газе испаряются с уменьшением своего объема до тех пор, пока не достигнут параметров, удовлетворяющих критерию рэлеевской нестабильности. При достижении капель критических параметров происходит ее распад с выделением ряда (до десяти) мелких дочерних капель [10].

Для реализации такого механизма образования факела распыления необходимо уменьшение массы микрокапли настолько, чтобы удельный заряд оставшейся части микрокапли был равен удельному рэлеевскому заряду. Проведя оценки этого требования по методике, разработанной в работе [11], видим, что для осуществления этого механизма распада микрокапель они должны достичь критерия рэлеевской нестабильности на расстояниях L от мениска до места распада $L = 3 \cdot 10^{-2}$ м для воды и $L = 10^{-3}$ м для этилового спирта, что противоречит как экспериментам, описанным в настоящей статье, так и результатам работы [12], приведенным для случая распыления дибутилфтолата, имеющего на несколько порядков меньшую упругость пара при нормальных условиях, чем для воды, например, что должно было бы существенно увеличить значения L для этого случая, но в экспериментах работы [12] не наблюдалось.

Вторая. Заряженные микрокапли, образовавшиеся в результате электрогидродинамического распыления, имеют заряд несколько больше рэлеевского [9]. В этом случае микрокапли изначально нестабильны и должны распадаться вблизи капилляра. По приведенным результатам и сделанным по ним оценкам ясно, что предлагаемый механизм распада микрокапель у капилляра вряд ли имеет место при рассмотренных условиях эксперимента.

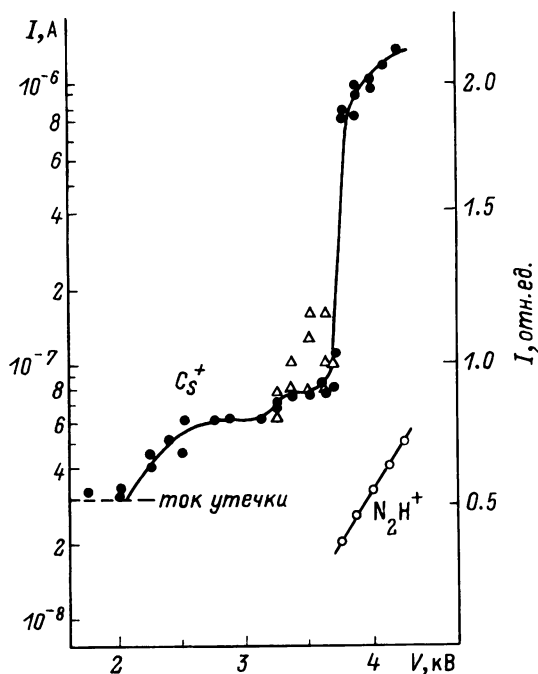


Рис. 5. Вольт-амперная характеристика и зависимость зарегистрированных масс-спектрометром токов ионов Cs^+ и N_2H^+ от напряжения между капилляром и антиэлектродом

Третья. На основе явления неустойчивости заряженных капель, возникающего в результате неустойчивости капиллярных волн, существующих в исходной капле в силу теплового движения молекул, в работе [13] были рассчитаны амплитуды различных мод капиллярных волн в заряженной капле в электрическом поле и выведен критерий неустойчивости. В работе [14] показано, что при использовании этого критерия образовавшиеся микрокапли распадаются в непосредственной близости от места генерации (мениска). При этом распаде капли могут потерять практически всю массу и весь заряд, т.е. полностью распасться. В этой же работе приведены результаты расчетов траекторий дочерних капель, которые по своему виду качественно похожи на вид факела, получившийся в эксперименте.

Из рассмотренных механизмов образования формы факела можно сделать вывод, что в настоящий момент формирование вида факела, описываемого при помощи предложенного в работе [14] механизма, наиболее полно и качественно совпадает с результатами эксперимента.

Масс-спектрометрическое исследование ЭГД-распыления

Измерение вольт-амперной характеристики одновременно с масс-спектрометрическим анализом ионной компоненты продуктов ЭГД-распыления позволило соотнести режим распыления и существование ионного тока анализируемого вещества, зарегистрированного в виде масс-спектра. На рис. 5 представлены результаты одновременного измерения вольт-амперной характеристики и ионной компоненты электрогидродинамического распыления водно-метанольного раствора соли цезия. Из рисунка видно, что ионы цезия зарегистрированы только в режиме гармонического распыления. Установление этого факта указывает на параметры процесса экстракции ионов из раствора в атмосфере азота при нормальных условиях, что, в свою очередь, дает возможность уточнить как теоретическую модель, так и количественные оценки процесса извлечения ионов из диспергированных микрокапель с точки зрения теории испарения. Появление в масс-спектре ионов N_2H^+ при существовании многоструйного режима распыления (см. рис. 3) свидетельствует о наличии разряда в области распыления.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hendriks C.D.* // *J. Coll. Sci.* — 1962. — V. 17. — P. 249.
2. *Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В. и др.* // *ДАН СССР.* — 1984. — Т. 277, N 2. — С. 379.
3. *Wagner A. etc.* // *J. Vac. Sci. Tech.* — 1981. — V. 19. — P. 1186.
4. *Кожевников В.И., Кириш А.А., Фукс Н.А.* // *ДАН СССР.* — 1973. — Т. 213, N 4. — С. 879—880.
5. *Губенский В.А.* // *Лакокрасочные материалы и их применение.* — 1966, N 2. — С. 19.
6. *Краснов Н.В., Тихонов А.А., Шкуров В.А.* / *Труды V Всесоюзной конференции по масс-спектрометрии.* — Сумы, 1986. — Т. 5. — С. 102.
7. *Веренчиков А.Н. и др.* // *Научное приборостроение: сб. научн. тр.* — Л., Наука, 1987. — С. 64—71.
8. *Hogan J.J., Carson R.S., Schneider J.M., Hendricks C.D.* // *AIAAJ.* — 1964. — V. 2, N 1. — P. 123.
9. *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* // *Изв. АН СССР.* — 1988. N 2. — Сер. МЖГ. — С. 5—13.
10. *Doyle A., Moffett D.R., Vonnegut B.* // *J. Coll. Sci.* — 1964. — V. 19. — P. 136—143.
11. *Фукс Н.А.* *испарение и рост капель в газообразной среде.* — М.: Из-во АН СССР. 1958. — С. 346.
12. *Кожевников В.И., Кириш А.А., Фукс Н.А.* // *Колл. журн.* — 1974. — Т. 36, N 6. — С. 1168—1171.

13. Григорьев А.И., Ширяева С.О. // Тез. докл. Всес. конф. по активным воздействиям на гидрометеорологические процессы. — Обнинск, 1987. — С. 194—195.

14. Шевченко С.И. / Тез. докл. XV Всес. конф. Актуальные вопросы физики аэродисперсных систем. — Одесса, 1989. — Т. 2. — С. 41.

Рукопись поступила 04.01.90