

УДК 669:537.5

## МЕЖЭЛЕКТРОДНЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСПЛАВОВ В ГАЗАХ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2021 г. А. В. Кайбичев<sup>а, \*</sup>, И. А. Кайбичев<sup>б</sup><sup>а</sup>Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия<sup>б</sup>Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: Kaibichev@mail.ru

Поступила в редакцию 30.07.2019 г.

После доработки 06.08.2020 г.

Принята к публикации 16.08.2020 г.

Элементы в электрическом поле переносят ионы. Межэлектродный перенос ионов в газах определяли по изменению массы расплава, прошедшему электричеству, напряженности электрического поля при различных полярностях расплава. В случае совпадения межэлектродного переноса элементов с испарением замеренное изменение массы больше межэлектродного переноса и меньше при встречном. Межэлектродный перенос, определенный по изменению массы расплава, равен произведению числа и атомной массы переносимого иона. Число ионов соответствовало произведению прошедшего электричества и доли ионов. Доля ионов определялась по отношению скорости иона к сумме его скорости и скорости электрона. Скорость иона находили по произведению подвижности и напряженности электрического поля. Подвижности ионов рассчитывали по известным подвижностям близких по атомной массе щелочных металлов. Скорость электрона в газах в основном зависит от напряженности электрического поля, ее значения приведены в литературе. По межэлектродному переносу ионов и их электричеству определялась атомная масса ионов переносимых элементов. Перенос элементов происходил из поверхностных слоев при меньших, чем у газов наполнителей, потенциалах ионизации. Снижение скорости переноса массы из расплавов меди, серебра при повышении межэлектродного напряжения убеждает в очистке поверхности. По достижению постоянства скорости очистка расплавов заканчивалась и начинался перенос собственных ионов металлов. Достаточная надежность определенных межэлектродных переносов подтверждена кратным численным соответствием атомных масс переносимых ионов атомному весу элементов и молекулярным соединениям равновесных расплавов.

*Ключевые слова:* электричество, напряженность электрического поля, кулон, ион, атом, скорость

DOI: 10.31857/S0235010621010059

Влияние электрического поля на рафинирование расплавов рассмотрено в статьях [1–3]. Экспериментальные результаты периода 1974–1979 годов приведены в авторских свидетельствах СССР № 436094, 449937, 530071, 658180. Перенос положительных ионов металлов в гелии на анод и изменение веса расплавов не были обоснованы. Изменение веса расплавов не соответствовало переносу одноатомных элементов по закону Фарадея для ионных электролитов. Расхождение снижалось с увеличением атомности ионов. Удаление многоатомных ионов обнаружили позднее в вакууме [4, 5]. Их образование связано с эволюцией в электрическом поле относительно гладкой поверхности расплавов галлия и индия в холмисто-игольчатую при малых токах [4]. Поверхность расплава в “замороженном” состоянии представляла сфероидальные и ко-

нические выступы с иглами уменьшающего радиуса по высоте и отрывающимися микронными капельками. Авторы связали рост числа атомов в ионах  $\text{Ga}^+$  от 2 до 6 [4], в ионах  $\text{Au}^+$  от 2 до 7 [5] с увеличением прошедшего электричества. Многоатомные группировки металлов наблюдали при взрыве перегретых микрообъемов на катоде. Их движение на анод обеспечивал поток  $10^{11}$  электронов [6]. Изложенные представления легли в основу анализа работ [1–6].

Расчеты переноса массы  $M$  (г), атомной массы  $Am$  ионов и атомности  $m$  проведены по зависимостям, подтверждавшим экспериментальные результаты. Обоснованность зависимостей не всегда была убедительной. В данной статье повышена обоснованность зависимостей и метода расчета межэлектродных переносов элементов в газах.

В газах переносились элементы с меньшими потенциалами ионизации. Пониженные потенциалы ионизации элементов, малое содержание их ионов в газе наполнителя и экспериментальные данные [3–5] убеждают в переносе элементов однозарядными ионами.

В рассматриваемой зависимости межэлектродный перенос  $M$  (г) элементов в газах, повышение числа  $m$  атомов в ионах связаны с увеличением прошедшего электричества  $Q$ . Это учтено при определении межэлектродного переноса  $M$  (г) элементов в газе по произведению числа ионов  $QX/e$  и атомной массы  $Am/N_A$  иона

$$M = \frac{QX Am}{e N_A}. \quad (1)$$

Здесь  $Q$  – прошедшее электричество, Кл;  $X$  – доля однозарядных ионов в электричестве,  $A$  – атомный вес переносимого элемента,  $m$  – число атомов (молекул) в ионе,  $e$  – элементарный заряд,  $N_A$  – число Авогадро.

После замены  $eN_A$  численными значениями получили:

$$M = \frac{QXAm}{96500}. \quad (2)$$

Зависимость (2) межэлектродного переноса элементов в газах отличается от закона Фарадея по их переносу в ионных электролитах. В электролитах переносятся одноатомные ионы с зарядом, соответствующим валентности элемента. В газах переносятся однозарядные ионы с любым определяемым числом атомов (молекул). Перенос в электролитах рассчитывается по всему прошедшему электричеству, а в газах по перенесенному ионами.

Значения  $M$ ,  $Q$ ,  $X$  зависят от направления электрического поля. Перенос  $M_0^-$  элемента в опыте при отрицательной полярности расплава обычно был больше переноса  $M_0^+$  при положительной. Отличалось прошедшее электричество  $Q^-$ ,  $Q^+$ , разными были и доли  $X^-$ ,  $X^+$  ионов. Перенос  $M_0^-$ ,  $M_0^+$  элемента и прошедшее электричество  $Q^-$ ,  $Q^+$  измеряли в период проведения опыта. Доли  $X^-$ ,  $X^+$  ионов в электричестве рассчитывали для конкретных условий по отношению скорости  $W^+$  переносимого иона к сумме его скорости и скорости электрона  $W^-$

$$X(E, T, P) = \frac{W^+(E, T, P)}{W^+(E, T, P) + W^-(E/N)}. \quad (3)$$

Здесь  $E$  – напряженность электрического поля, В/м;  $T$  – температура, К;  $P$  – давление газа, Н/м<sup>2</sup>;  $N$  – концентрация атомов (молекул) газа при нормальных условиях.

Скорость электронов  $W^-$  в газах изучена в различных условиях [7]. Известно совместное влияние повышения температуры 77–293 К и отношения  $E/N$  на скорость

**Таблица 1.** Сравнение отношений  $A_1/A_2$  атомных весов щелочных металлов  $A_1$  и инертных газов  $A_2$  с отношениями  $X_2/X_1$  долей их ионов в электричестве

$A_1/A_2$	Na/Ne	K/Ar	Rb/Kr	Cs/Xe
	1.139	0.980	1.020	1.015
$X_2/X_1$ в гелии	1.030	0.947	1.002	1.012
$X_2/X_1$ в аргоне			1.050	1.021

электронов  $W^-$  в газах. В гелии влияние температуры снижалось примерно на 10% при  $E/N$  равном 0.1 Тг, а в азоте и водороде при 0.3 Тг. Дальнейшее повышение  $E/N$  устранило влияние температуры на  $W^-$ . В остальных инертных газах не обнаружена зависимость  $W^-$  от температуры при различных значениях  $E/N$ . Слабо зависит  $W^-$  от давления. В расчетах учитывали только влияние  $E/N$  на скорость электронов  $W^-$ .

Скорость ионов  $W^+$  зависит от температуры  $T$ , давления газа  $P$ , напряженности электрического поля  $E$  и приведенной подвижности  $K_0$  ионов переносимых элементов. Она при известных значениях  $K_0$  определялась по выражению

$$W^+(E, T, P) = 371K_0E\frac{T}{P}. \quad (4)$$

Оно получено из зависимости приведенной подвижности  $K_0$  в нормальных условиях от замеренных подвижностей  $K = W/E$  при температуре  $T$  и давлении  $P$  [8]

$$K_0 = 273.16 \frac{PK}{101.3 \cdot 10^3 T}. \quad (5)$$

Доля ионов  $X$  в электричестве определяет количество электронов, сопровождающих положительный ион к аноду, по отношению  $(1 - X)/X$ .

Неизвестные приведенные подвижности  $K_0$  ионов, переносимых в газах элементов  $H$ , оцениваются по достоверным подвижностям ионов близких по атомной массе элементов на основе закона Фарадея. Перенос в электролитах одинаково заряженных ионов близких по атомной массе мало отличается и одинаков при равных атомных массах ионов. Это также относится к переносу в газах. Для близких по атомным весам  $A_1, A_2$  элементов значения  $M_1, Q_1$  в (2) мало отличаются от  $M_2, Q_2$ . Сокращение их в отношении выражений (2) привело к примерной зависимости атомных весов переносимых элементов от долей их однозарядных ионов  $X_1, X_2$  в прошедшем электричестве

$$\frac{A_1}{A_2} \approx \frac{X_2}{X_1}. \quad (6)$$

Согласие  $A_1/A_2$  с отношением  $X_2/X_1$  улучшается (табл. 1) по мере уменьшения различия атомных весов  $A_1$  щелочных металлов и инертных  $A_2$  газов. Это убеждает в достоверности их приведенных подвижностей. Они для щелочных металлов известны во многих газах. Их использовали для определения доли ионов  $X(H)$  элемента  $H$  в электричестве и его неизвестной подвижности  $K_0(H)$ . По приведенным подвижностям щелочных металлов  $\text{Щ}_1, \text{Щ}_2$ , близких по атомному весу к металлу  $H$ , рассчитывается скорость ионов (4), по  $E/N$  скорость электронов и доли ионов  $X(\text{Щ}_1), X(\text{Щ}_2)$  в электричестве (3). Затем определяется доля ионов  $X(H)$  элемента  $H$  в электричестве

$$X(H) = X(\text{Щ}_1) - \frac{X(\text{Щ}_1) - X(\text{Щ}_2)}{A(\text{Щ}_2) - A(\text{Щ}_1)} [A(H) - A(\text{Щ}_1)], \quad (7)$$

где  $A(\text{Щ}_1) < A(H) < A(\text{Щ}_2)$ .

**Таблица 2.** Экспериментальные и расчетные значения приведенных подвижностей  $K_0$  ( $\text{см}^2/\text{Вс}$ ) ионов в гелии

Ионы	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cr}^+$	$\text{Mn}^+$	$\text{Fe}^+$	$\text{Co}^+$
$K_0$ , эксперимент	22.7	21.5	20.1	21.4	23.1	23.7	22.9
$K_0$ , расчет	22.8	21.7	20.0	21.1	21.0	21.0	20.9

Доля ионов  $X(\text{H})$  элемента  $\text{H}$  в электричестве позволяет рассчитать его приведенную подвижность  $K_0(\text{H})$  по зависимостям (3) и (4). Обоснованность предложенного расчета приведенных подвижностей  $K_0$  ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cr}^+$ ,  $\text{Mn}^+$ ,  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Co}^+$  подтверждает согласие экспериментальных и расчетных значений (табл. 2).

Перенос  $M_0^-$ ,  $M_0^+$  массы в опытах зависел от условий (2)–(6), испарения и полярности расплава. Совпадение направления электрического поля с испарением  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  при отрицательной полярности расплавов увеличивало перенос массы, а различие направлений при положительной – снижало [3]. Влияние условий учитывают зависимости (2)–(6), а полярности – данные опыта. При совпадении направления межэлектродного переноса  $M^-$  с испарением  $n$  перенос  $M_0^-$  в опыте

$$M_0^- = M^- + n.$$

При положительной полярности расплава испарение  $n$  и межэлектродный перенос  $M^+$  обычно имели противоположные направления. Это занижало

$$M_0^+ = M^+ - n.$$

Сложение полученных в опыте переносов  $M_0^-$  и  $M_0^+$  дало равенство с двумя неизвестными  $M^-$ ,  $M^+$

$$M_0^- + M_0^+ = M^- + M^+. \quad (8)$$

Из соотношения (2) для различных полярностей расплава при удалении и возвращении одинаковых по атомной массе  $Am$  ионов получили

$$\frac{M^-}{M^+} = \frac{Q^- X^-}{Q^+ X^+}. \quad (9)$$

Межэлектродные переносы  $M^-$ ,  $M^+$  элементов определяли (8), (9) замеренные в опыте переносы  $M_0^-$ ,  $M_0^+$  массы и прошедшее электричество  $Q^-$ ,  $Q^+$ . Доли  $X^-$ ,  $X^+$  ионов в электричестве рассчитывали по скоростям  $W^+$  ионов и электронов  $W^-$  при напряженности электрического поля  $E$ , температуре  $T$  и давлении газа в опыте (3). Значения  $M$ ,  $Q$ ,  $X$  при различных полярностях расплавов позволяли определять переносимый элемент, рассчитывать атомную массу  $Am$  ионов и число  $t$  атомов (2). Атомная масса ионов соответствовала атомному весу переносимых элементов и молекулярных соединений [9].

Расчеты атомной массы  $Am$  переносимых ионов по изменению массы  $M_0$  расплавов, прошедшему электричеству  $Q$  и межэлектродной напряженности  $E$  электрического поля определяли влияние электрического поля на расплавы. Оно максимально

влияло на поверхность металлических расплавов и удаляло примесные элементы с большей, чем у металла напряженностью испаряющих полей. Высокие потенциалы ионизации газов наполнителей не препятствовали удалению поверхностно-активных примесей.

Уменьшение содержания примесей подтверждает снижение скорости удаления меди, серебра из расплавов при повышении межэлектродного напряжения. Постоянство скорости переноса свидетельствовало о завершении очистки расплавов от поверхностно-активных примесей [3]. Высокая степень очистки от газов получена по данным плавки монокристаллического кремния при положительной полярности в гелии. Водород, азот и кислород последовательно удалялись из расплавов в виде молекулярных соединений с кремнием. Очистку завершал перенос ионов кремния [9]. По данным очистки технического кремния в гелии с присутствием посторонних газов определены межэлектродные переносы молекулярных ионов при отрицательной полярности расплавов [10, 11]. Согласие экспериментальных и расчетных результатов позволило спрогнозировать перенос элементов в инертных и активных газах [12, 13].

Межэлектродные переносы  $M$  элементов зависят от  $M_0, Q, E, P, T, W^+, W^-$ . Их точность и погрешность измерений влияли на достоверность значений  $M$ . Достаточную надежность определенных  $M$  подтверждает кратное численное соответствие межэлектродных переносов атомных масс ионов атомному весу элементов и молекулярным соединениям равновесных расплавах [14, 15].

Работа выполнена по Госзаданию Имет УрО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кайбичев А.В., Лепинских Б.М. Рафинирование расплавов никеля и кремния электрическим полем // Известия АН СССР. Металлы. 1980. № 2. С. 3–8.
2. Кайбичев А.В., Лепинских Б.М. Влияние электрического поля на испарение расплавов Fe–Si, Fe–Mn, Fe–Al в атмосфере гелия // Известия АН СССР. Металлы. 1981. № 4. С. 66–70.
3. Кайбичев И.А., Лепинских Б.М. Рафинирование жидких металлов и сплавов в электрическом поле. М.: Наука, 1983.
4. Wagner A., Venkatesan T., Petroff P.M., Barr D. Droplet emission in liquid metal ion sources // J. Vac. Sci. and Technol. 1981. № 4. P. 1186–1189.
5. Габович М.Д. Жидкометаллические эмиттеры ионов // Успехи физических наук. 1983. 140. № 1. С. 137–151.
6. Месяц Г.А. Эктоны. Ч.1.. Екатеринбург: Уральская издат. фирма “Наука”, 1993.
7. Хаксли П., Кромптон Р. Диффузия и дрейф электронов в газах. М.: Мир, 1977.
8. Мак-Даниэль И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976.
9. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Удаление газов из расплава чистого кремния при слабом межэлектродном токе // Расплавы. 2015. № 1. С. 75–80.
10. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Удаление газов из расплава технического кремния в гелии при слабом межэлектродном токе // Расплавы. 2015. № 2. С. 47–52.
11. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Рафинирование технического кремния при плавке в гелии особой чистоты с воздействием на расплав электрического поля // Расплавы. 2017. № 5. С. 410–415.
12. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А., Игнатьева Е.Н. Очистка металлов подгруппы титана в инертных газах при электрическом поле постоянного тока // Расплавы. 2011. № 6. С. 55–60.
13. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Очистка металлов подгруппы ванадия в инертных газах при электрическом поле постоянного тока // Расплавы. 2012. № 4. С. 52–56.
14. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Влияние молибденового электрода на межэлектродный перенос серебра из расплава в гелии // Расплавы. 2020. № 2. С. 149–154.
15. Лякишев И.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем, в 3-х томах. Справочник. М.: Машиностроение, 2000.

## INTERELECTRODE TRANSFER OF ELEMENTS FROM MELTS TO GASES IN AN ELECTRIC FIELD

A. V. Kaibichev<sup>1</sup>, I. A. Kaibichev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Metallurgy UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*Ural Institute of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia, Yekaterinburg, Russia*

Elements in an electric field carry ions. The interelectrode transfer of ions in gases was determined by the change in the mass of the melt, the electricity produced, and the electric field strength at different polarities of the melt. If the interelectrode transfer of elements coincides with evaporation, the measured mass change is greater than the interelectrode transfer and less when the opposite occurs. The interelectrode transfer, determined by the change in the mass of the melt, is equal to the product of the number and atomic mass of the transferred ion. The number of ions corresponded to the production of the past electricity and the proportion of ions. The proportion of ions was determined by the ratio of the ion's velocity to the sum of its velocity and the electron's velocity. The ion velocity was found by the product of the mobility and electric field strength. The mobility of ions was calculated from the known movements of alkali metals close in atomic mass. The electron velocity in gases depends mainly on the electric field strength, its values are given in the literature. The atomic mass of ions of the transported elements was determined by the interelectrode transfer of ions and their electricity. The transfer of elements occurred from the surface layers at lower ionization potentials than those of the filler gases. Reducing the speed of mass transfer from copper and silver melts with an increase in the inter-electrode voltage makes it necessary to clean the surface. When the speed was constant, the melt cleaning ended and the transfer of its own metal ions began. The sufficient reliability of certain interelectrode transfers is confirmed by the multiple numerical correspondence of the atomic masses of the transferred ions to the atomic weight of the elements and the molecular compounds of the equilibrium melts.

*Keywords:* electricity, electric field strength, coulomb, ion, atom, speed

### REFERENCES

1. Kaybichev A.V., Lepinskikh B.M. Rafinirovaniye rasplavov nikelya i kremniya elek-tricheskim polem [Refining of nickel and silicon melts by electric field] // *Izvestiya AN SSSR. Metall.* 1980. № 2. P. 3–8. [In Russian].
2. Kaybichev A.V., Lepinskikh B.M. Vliyaniye elektricheskogo polya na ispareniye ras-plavov Fe–Si, Fe–Mn, Fe–Al v atmosfere geliya [Influence of electric field on evaporation of Fe–Si, Fe–Mn, Fe–Al melts in the helium atmosphere] // *Izvestiya AN SSSR. Metall.* 1981. № 4. P. 66–70. [In Russian].
3. Kaybichev I.A., Lepinskikh B.M. Rafinirovaniye zhidkikh metallov i splavov v elektricheskome pole [Refining of liquid metals and alloys in an electric field]. M.: Nauka, 1983. [In Russian].
4. Wagner A., Venkatesan T., Petroff P.M., Barr D. Droplet emission in liquid metal ion sources // *J. Vac. Sci. and Technol.* 1981. № 4. P. 1186–1189.
5. Gabovich M.D. Zhidkometallicheskiye emitters ionov [Liquid metal emitters ionin] // *Uspekhi fizicheskikh nauk.* 1983. **140**. № 1. P. 137–151. [In Russian].
6. Mesyats G.A. Ektony [Ectons]. Part. 1. Yekaterinburg: Ural publishing company “Nauka”, 1993. [In Russian].
7. Khakli P., Krompton R. Diffuziya i dreyf elektronov v gazakh [Diffusion and electron drift in gases]. M.: Mir, 1977. [In Russian].
8. Mak-Daniel' I., Mezon E. Podvizhnost' i diffuziya ionov v gazakh [Mobility and diffusion of ions in gases]. M.: Mir, 1976. [In Russian].
9. Kaybichev A.V., Kaybichev I.A. Udalenie gazov iz rasplava chistogo kremniya pri slabom me-zhelektrodnom toke [Removal of gas around a pure silicon melt at a weak interelectrode current] // *Rasplavy.* 2015. № 1. P. 75–80. [In Russian].

10. Kaybichev A.V., Kaybichev I.A. Udalenie gazov iz rasplava tekhnicheskogo kremniya v gelii pri slabom mezhelektroдном toke [Removal of gas around the melt of technical silicon in helium at a weak interelectrode current] // Rasplavy. 2015. № 2. P. 47–52. [In Russian].
11. Kaybichev A.V., Kaybichev I.A. Rafinirovaniye tekhnicheskogo kremniya pri plavke v gelii osoboy chistoty s vozdeystviyem na rasplav elektricheskogo polya [Refining of technical silicon during melting in high-purity helium with the influence of an electric field on the melt] // Rasplavy. 2017. № 5. P. 410–415. [In Russian].
12. Kaybichev A.V., Kaybichev I.A., Ignat'yeva Ye.N. Ochistka metallov podgruppy titana v inertnykh gazakh pri elektricheskom pole postoyannogo toka [Cleaning of metals of the titanium subgroup in inert gases under a DC electric field] // Rasplavy. 2011. № 6. P. 55–60. [In Russian].
13. Kaybichev A.V., Kaybichev I.A. Ochistka metallov podgruppy vanadiya v inertnykh gazakh pri elektricheskom pole postoyannogo toka [Purification of vanadium subgroup metals in inert gases under a DC electric field] // Rasplavy. 2012. № 4. P. 52–56. [In Russian].
14. Kaybichev A.V., Kaybichev I.A. Vliyaniye molibdenovogo elektroda na mezhelek-trodney perenos serebra iz rasplava v gelii [Influence of the molybdenum electrode on the interelectrode transfer of silver from the melt to helium] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 149–154. [In Russian].
15. Lyakishev I.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh metallicheskih system [Diagrams of the state of double metal systems], in 3 vol. Directory. M.: Mashinostroyeniye, 2000. [In Russian].