

УДК 537.525.1 © 1991 г.

В.Ф. Косов, В.И. Молотков, А.П. Нефедов

ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ПЛАЗМЕ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗОНДИРОВАНИЯ

В плазме продуктов сгорания пропана с щелочной присадкой в воздухе при температуре 2200 К проведены измерения концентрации электронов и положительных ионов присадки тремя независимыми зондовыми методами. Обнаруженное существенное превышение концентрации положительных ионов над электронами объясняется наличием в плазме отрицательных ионов HCO_3^- .

Измерения концентраций ионов в плазме продуктов сгорания с щелочной присадкой, выполненные методом электрического зонда [1, 2] при температуре плазмы 2200 К, показали существенное превышение экспериментальных значений над рассчитанными с помощью уравнения Саха по измеренным температуре плазмы и концентрации свободных атомов щелочного металла в предположении наличия в плазме только двух видов заряженных частиц: электронов и ионов щелочного металла. Указанное превышение не объясняется в рамках модели [2], включающей обычно учитываемые при расчете состава плазмы продуктов сгорания с щелочной присадкой отрицательные ионы OH^- , $\text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O}^-$, O_2^- . Однако [2] введение в расчет отрицательных ионов HCO_3^- с учетом термодинамических данных [3] дает хорошее согласие расчета с экспериментом. В связи с этим весьма важным является получение экспериментальных данных о концентрациях электронов различными методами. В данной работе концентрация электронов определялась двумя методами: по измерениям продольной напряженности электрического поля в столбе плазмы продуктов сгорания и с помощью метода высокочастотного зондирования. Одновременно по измерениям ионного тока насыщения на электрический зонд определялась концентрация положительных ионов в плазме.

1. Экспериментальная установка и методы измерений. В качестве источника плазмы использовалась горелка типа Меккера, аналогичная описанной в [4]. Диаметр внутреннего факела, в который подавалась присадка щелочного металла, составлял 25 мм, диаметр внешнего факела — 50 мм (рис. 1, а). Измерения проводились в плазме продуктов сгорания пропана в воздухе при расходах топлива и окислителя, обеспечивающих достижение максимальной температуры плазмы, что соответствует коэффициенту избытка окислителя $\alpha = 0,95 \pm 0,05$. Скорость потока плазмы, измеряемая трубкой Пито и лазерным анемометром, поддерживалась постоянной и составляла $5 \pm 0,5$ м/с. В качестве легкоионизирующихся присадок использовались водные растворы солей NaCl и Na_2CO_3 . Температура газа и концентрация атомов натрия измерялись традиционными методами: обобщенным методом обращения и методом полного поглощения [5, 6] по линии NaI 589,0 нм. Оптическая схема измерения обоих параметров позволяла регистрировать концентрацию атомов натрия и температуру в зависимости от высоты над срезом горелки. Полученные зависимости приведены на рис. 1, б (кривые 1, 2). Температура газа в экспериментах поддерживалась постоянной и составляла в зоне стабилизации температуры по высоте h (диапазон h от 15 до 50 мм) 2200 ± 30 К. Концентрация атомов натрия измерялась в диапазоне $7 \cdot 10^{10} - 1,5 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$, среднеквадратичная погрешность измерения концентрации атомов не превышала 30%.

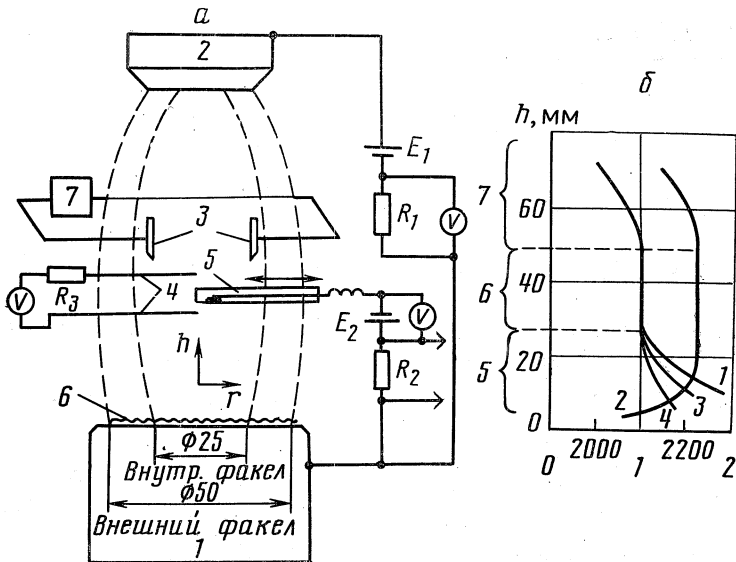


Рис. 1. Схема размещения средств диагностики на горелке (а) и распределение основных параметров по высоте над срезом горелки (б) (а: 1 – корпус горелки; 2 – верхний электрод (анод); 3 – электроды для высокочастотного зондирования; 4 – зонды для измерения напряженности электрического поля; 5 – электрический зонд; 6 – зона химических реакций; 7 – схема измерения активной составляющей импеданса плазменного конденсатора; б: 1 – распределение концентрации атомов натрия в отн. ед., 2 – распределение температуры плазмы в К, 3 – концентрации положительных ионов в отн. ед.; 4 – концентрации электронов в отн. ед.; 5 – неравновесная зона, 6 – равновесная стационарная зона плазмы продуктов сгорания, 7 – равновесная нестационарная зона)

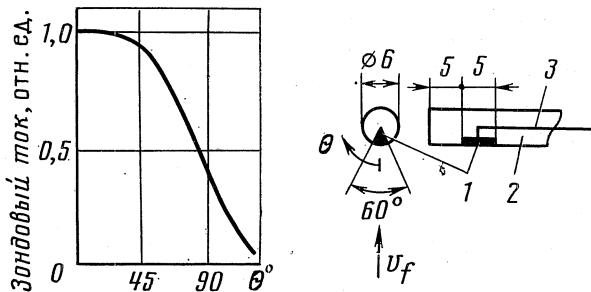


Рис. 2. Плотность тока на электрический зонд и конструктивные особенности зонда: 1 – рабочая поверхность зонда, 2 – фторопластовый цилиндр, 3 – токопровод

1. Измерения концентрации положительных ионов. Концентрация ионов натрия определялась методом электрического зондирования [1] с помощью специально сконструированного цилиндрического зонда. При выборе конструкции зонда было учтено следующее.

Известно [7, 8], что плотность тока на цилиндрический зонд в движущейся плазме достаточно сильно меняется по обводу цилиндра. Для получения этой зависимости использовался зонд, представлявший собой цилиндр из фторопласта, вдоль образующей которого была вмонтирована тонкая проводящая пластина. Пластина образовывала на поверхности цилиндра сегмент с углом раствора 5° и являлась рабочей поверхностью зонда. Зонд вводился в поток плазмы так, что ось цилиндра была нормальна вектору скорости потока. Цилиндр поворачивался вокруг оси, фиксировался угол между вектором скорости потока и рабочей поверхностью зонда θ и регистрировался ионный ток. Снятая таким образом зависимость зондового тока по обводу, нормированного на значение тока в критической точке цилиндра, представлена на рис. 2. Как видно, зондовый ток практически постоянен по обводу для углов θ в диапазоне $\pm 30^\circ$.

В плазме продуктов сгорания со щелочной присадкой жесткие требования предъявляются к изоляции зонда. Это связано не только с агрессивностью среды, но и с малыми значениями регистрируемых токов. По мнению авторов, лучшим изоляционным материалом для зондов в таких условиях является фторопласт, который практически сводит к нулю токи утечки. Недостаточная термическая стойкость фторопласта не является серьезным недостатком, поскольку зонд вводится в плазму на короткое время. В данной работе зонд вводился в плазму на время ≈ 50 мс, за которое существенной абляции фторопласта не происходит. На рис. 2 представлена конструкция зонда, использованного в экспериментах. Геометрические размеры зонда выбирались из соображений минимального искажения потока плазмы и достаточности площади рабочей поверхности зонда для устойчивой регистрации токов во всем исследуемом диапазоне концентраций заряженных частиц.

Концентрация положительных ионов определяется с помощью ионной части зондового тока, т. е. используется ток, поступающий на зонд при отрицательных относительно плазмы потенциалах зонда, когда вкладом электронного тока можно пренебречь [1]. При этом связь концентрации ионов n_i в невозмущенной зондом плазме с плотностью ионного тока насыщения j_i устанавливается согласно расчетной модели, развитой в [7], для потоков плазмы с малым числом Маха и большим числом Рейнольдса Re .

Для условий эксперимента расчетная формула приводится к виду

$$n_i = \frac{j_i}{1,13e} \left(\frac{r_p}{v_f D_i} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где e — заряд электрона, r_p — радиус зонда, v_f — скорость невозмущенного потока плазмы, D_i — коэффициент диффузии положительных ионов.

Формула (1) справедлива в диапазоне толщин гидродинамического слоя у поверхности зонда δ_r

$$R_D \ll \delta_r \ll l_R, \quad (2)$$

где R_D — дебаевский радиус, определенный по параметрам в невозмущенной зондом плазме; l_R — характерная длина рекомбинации.

Отметим, что толщину гидродинамического слоя у поверхности зонда можно оценить по соотношению

$$\delta_r = r_p / \sqrt{Re}, \quad (3)$$

причем

$$Re = v_f r_p / \nu,$$

где ν — коэффициент кинематической вязкости,

$$l_R = \left(\frac{D_i}{\alpha_R n_e} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

α_R — коэффициент рекомбинации ионов, n_e — концентрация электронов в невозмущенной плазме.

Конструктивно зонд, применявшийся в экспериментах, представлял собой цилиндр из фторопласта диаметром 6 мм, в лобовую по отношению к набегающему потоку часть которого был вмонтирован проводящий сегмент из нержавеющей стали с углом раскрытия $2\theta = 60^\circ$ и длиной 5 мм (рис. 2).

Схема измерения зондового тока представлена на рис. 1, а. Питание цепи зонда осуществлялось от источника постоянного напряжения, регистрация ионного тока проводилась с помощью цифрового осциллографа С9-8. Определялись зависимости ионного тока насыщения (а следовательно, и концентрации положительных ионов) от радиуса столба плазмы на различных высотах h над срезом горелки. На рис. 1, б (кривая 3) приведено распределение концентрации положительных ионов по высоте над срезом горелки на оси столба плазмы.

Среднеквадратичная погрешность определения концентрации ионов не превышает 10%.

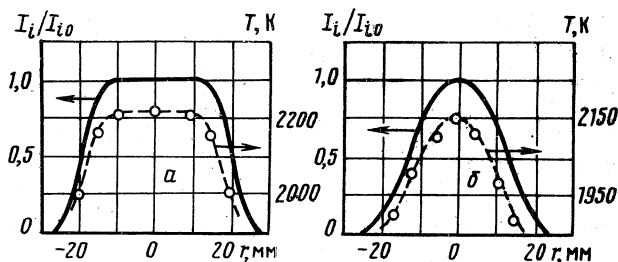


Рис. 3. Распределения ионного тока насыщения на зонд и температуры плазмы по радиусу плазменного столба: а – высота над срезом горелки $h=35$ мм, б – 70

Рис. 3 демонстрирует распределение ионного тока насыщения по радиусу столба плазмы для двух фиксированных значений h , равных 35 (а) и 70 мм (б). Приведенные на рис. 3 зависимости нормированы на соответствующие значения тока на оси. На рис. 3 приведены также распределения температуры по радиусу столба плазмы, полученные методом облучения с «локальной подсветкой» [9].

2. Определение концентрации электронов по продольной напряженности электрического поля в столбе плазмы продуктов сгорания и току. В качестве одного из способов измерения концентрации электронов n_e в настоящей работе использован достаточно известный по исследованиям плазмы газового разряда метод определения n_e на основе данных о продольной напряженности электрического поля E и протекающем в плазме токе I [10].

Определение n_e становится возможным при корректном определении плотности тока j . Для этого будем использовать закон Ома

$$j = \sigma E, \quad (5)$$

где σ – электропроводность плазмы, и соотношение

$$I = \int_S j dS, \quad (6)$$

где S – площадь поперечного сечения столба плазмы.

В силу постоянства продольного поля E по радиусу столба плазмы распределение плотности тока идентично распределению электропроводности, а также распределению концентрации электронов или положительных ионов. Распределения концентрации положительных ионов по радиусу столба r , как уже отмечалось выше, определялись с помощью подвижного электрического зонда (примеры распределений даны на рис. 3). С помощью полученных зависимостей $n_i(r)$ и соотношения (6) находилась эффективная площадь поперечного сечения столба плазмы, через которую протекает ток I

$$S_{\text{эф}} = I/j_0. \quad (7)$$

Здесь j_0 – плотность тока на оси плазменного потока.

На рис. 4 приведена полученная в опытах зависимость эффективной площади поперечного сечения потока плазмы от высоты h над срезом горелки.

Таким образом, измеряя E , I и определяя $S_{\text{эф}}$, находим электропроводность плазмы, а зная подвижность электронов, определяем и концентрацию электронов

$$n_e = \sigma / e \mu_e. \quad (8)$$

Подвижность электронов μ_e определялась по формуле из [11], полученной с учетом экспериментальных данных о сечениях столкновений электронов с молекулами H_2O , CO_2 и N_2 , являющимися основными рассеивателями электронов в плазме продуктов сгорания углеводородных топлив.

Для проведения указанных измерений n_e в поток плазмы на высоте 70 мм над срезом горелки вводился электрод, на который относительно

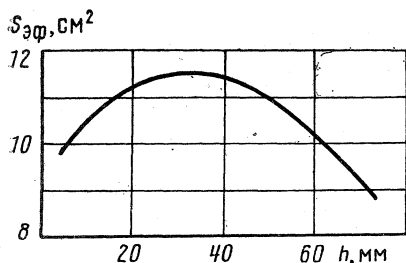


Рис. 4

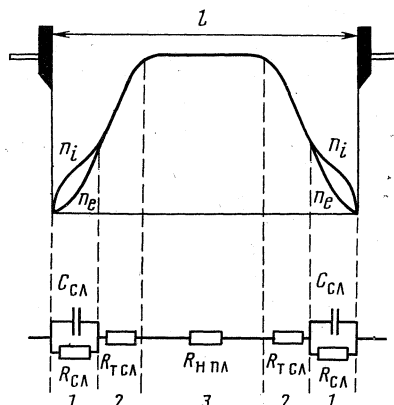


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость эффективной площади поперечного сечения потока плазмы от высоты над срезом горелки

Рис. 5. К методу высокочастотного зондирования: 1 – слой положительного пространственного заряда у электрода, 2 – квазинейтральная область плазмы теплового пограничного слоя, 3 – невозмущенная плазма

корпуса горелки подавалось постоянное напряжение от батареи постоянного тока (рис. 1, а), и формировалась цепь протекания зондирующего тока I ; батарея E_1 – столб плазмы – измерительное сопротивление R_1 . Заметим, что в качестве катода лучше использовать корпус горелки, поскольку в этом случае при той же величине подаваемого на столб плазмы напряжения существенно возрастает величина протекающего тока и уменьшаются флуктуации тока в сравнении с вариантом использования корпуса горелки в качестве анода. Объясняется это следующим. Величина тока определяется в основном прикатодной областью, а поскольку у горелки в зоне протекания химических реакций концентрация заряженных частиц выше равновесной, то и величина прикатодного падения напряжения в этом случае будет меньше падения напряжения у верхнего электрода, работающего в режиме катода.

Для измерения продольной напряженности поля E на высоте 35 мм располагались два подвижных цилиндрических платиновых зонда диаметром 0,5 мм, расстояние между зондами Δl составляло 7 мм.

С помощью зондов измерялось напряжение между ними и рассчитывалась напряженность

$$E = \Delta U_3 / \Delta l.$$

Для исключения влияния схемы измерения ΔU_3 на его величину внешнее сопротивление измерительной цепи R_3 (см. рис. 1, а) должно быть много больше плазменного сопротивления. Внутреннее сопротивление применявшегося при измерениях ΔU_3 цифрового вольтметра составляло 1 МОм, а добавочное сопротивление R_d подбиралось экспериментально. Измерения проводились при таком значении R_d , когда измеряемое напряжение ΔU_3 переставало зависеть от величины R_d ($R_d > 10^9$ Ом). Были выбраны значения $R_3 \approx R_d = 10^{10}$ Ом.

Среднеквадратичная погрешность определения концентрации электронов данным методом не превышала 10%.

Отметим важную особенность данного метода определения n_e : возможно измерение весьма низких значений концентраций электронов. В частности, в данной работе была измерена концентрация электронов для продуктов сгорания пропана в воздухе при $T = 2200$ К без подачи присадки. Эта величина составляла 10^9 см⁻³. При сравнительно высоких концентрациях электронов (10^{12} см⁻³ и выше) возникают трудности в определении ΔU_3 , поскольку эта величина становится весьма малой и сравнимой с колебаниями потенциала в плазме.

3. Определение концентрации электронов методом высокочастотного зондирования. Другой способ определения концентрации электронов за-

ключался в следующем. В плазму вводились электроды площадью S и проводились измерения активной составляющей $R_{мэ}$ межэлектродного импеданса на достаточно высокой частоте, выбор которой объяснен ниже. Измерения $R_{мэ}$ выполнялись с помощью специальной схемы [12], включающей измеритель добротности и разделительный трансформатор для уменьшения влияния токов утечки на землю.

Пространство между двумя введенными в плазму электродами можно условно разбить на следующие зоны (рис. 5): непосредственно у электрода имеется слой пространственного заряда, далее — квазинейтральная область плазмы теплового пограничного слоя и область невозмущенной плазмы. В соответствии с такой структурой складываются и составляющие импеданса межэлектродного промежутка (рис. 5): слой пространственного заряда замещается [13, 14] активным сопротивлением слоя пространственного заряда $R_{сл}$, шунтированным емкостью слоя $C_{сл}$; квазинейтральная область плазмы теплового пограничного слоя представляется сопротивлением $R_{т. сл}$, зона невозмущенной плазмы — сопротивлением $R_{н. пл}$. Активное сопротивление импеданса межэлектродного промежутка определяется [13] как

$$R_{мэ} = R_{н. пл} + 2R_{сл} [1 + (R_{сл} C_{сл} \omega)^2]^{-1}, \quad (9)$$

где $R_{н. пл}$ — сопротивление квазинейтральной области плазмы, включающей зоны тепловых пограничных слоев у электродов и зону невозмущенной плазмы, т. е.

$$R_{н. пл} = R_{н. пл} + 2R_{т. сл},$$

ω — круговая частота приложенного к электродам зондирующего высокочастотного напряжения.

На достаточно высокой частоте, когда выполняется условие

$$(R_{сл} C_{сл} \omega)^2 \gg 1, \quad (10)$$

составляющая $R_{мэ}$, обусловленная влиянием слоев пространственного заряда у электродов, становится пренебрежимо малой в сравнении с $R_{н. пл}$. $R_{мэ}$ при этом практически не зависит от частоты.

В эксперименте снимается зависимость $R_{мэ}(\omega)$ и выбирается диапазон, где $R_{мэ}$ не зависит от частоты. Далее на выбранной частоте из этого диапазона измеряется $R_{мэ}$ при различных межэлектродных расстояниях. Предполагая, что при изменении межэлектродного расстояния сопротивления тепловых пограничных слоев остаются неизменными, можно найти сопротивление невозмущенной плазмы

$$\Delta R_{н. пл} = \frac{K_r}{\sigma} \frac{\Delta l}{S}, \quad (11)$$

где K_r — геометрический фактор, Δl — разность межэлектродных расстояний.

Затем из соотношения (11) можно найти электропроводность σ , зная μ_e , концентрацию электронов. Отметим, что для определения геометрического фактора K_r проводилось моделирование использованного в опытах межэлектродного промежутка в электролитах с известными значениями электропроводности, близкими к значениям σ плазмы. Измерения $R_{мэ}$ выполнялись на частотах, составлявших несколько мегагерц, при межэлектродных расстояниях менее 20 мм. При варьировании межэлектродного расстояния следует иметь в виду, что тепловые пограничные слои у электродов не должны перекрываться. Электроды располагались на высоте 35 мм над срезом горелки.

Поскольку метод определения n_e по высокочастотному зондированию является разностным, погрешность измерения n_e увеличивается с ростом концентрации электронов. При изменении n_e от 10^{10} до 10^{11} см $^{-3}$ среднеквадратичная погрешность ее измерения возрастает от 20 до 100%.

II. Результаты измерений и их обсуждение. На рис. 6 представлены результаты измерений концентраций заряженных частиц описанными выше методами. По оси абсцисс отложены значения концентраций эле-

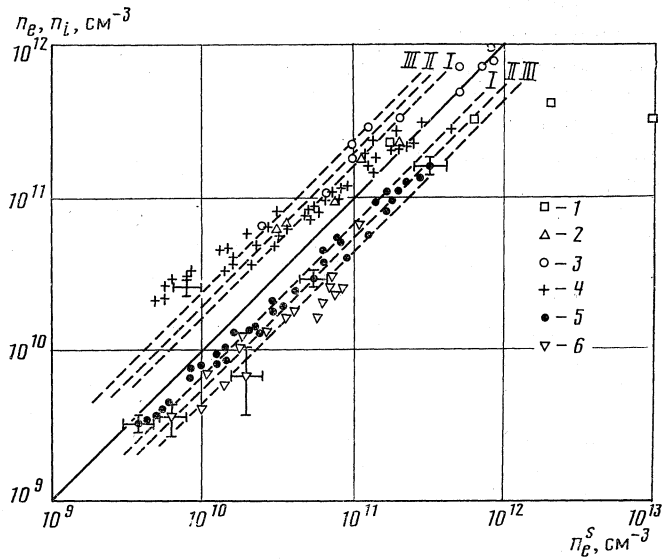


Рис. 6. Зависимости концентрации заряженных частиц, полученные различными способами, от концентрации электронов, рассчитанной по данным оптических измерений: 1, 2 – концентрации ионов цезия и натрия по данным [1]; 3 – концентрации ионов калия по данным [2]; 4 – концентрации ионов натрия; 5 – концентрации электронов, измеренные по току и продольной напряженности электрического поля; 6 – концентрации электронов, измеренные методом высокочастотного зондирования; I–III – расчетные зависимости при значениях энергии разрыва связи HCO_3^- 3,8; 3,9 и 4,0 эВ

тронов n_e^S , рассчитанные по измеренным в эксперименте концентрации атомов натрия и температуре плазмы по формуле Саха. Среднеквадратичная погрешность определения n_e^S составляет $\sim 30\%$. По оси ординат отложены измеренные методом электрического зонда концентрации положительных ионов и концентрации электронов, определенные как по напряженности электрического поля и току, так и с помощью высокочастотного зондирования. Заметим, что, если в плазме присутствует только положительные ионы и электроны и соблюдается ионизационное равновесие, полученные различными способами концентрации n_i и n_e должны ложиться на прямую линию, проведенную из начала координат. Однако, как видно из приведенных на рис. 6 данных, с одной стороны, концентрации положительных ионов для диапазона $n_e^S < 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ лежат выше упомянутой характерной прямой, а с другой стороны, концентрации электронов лежат ниже этой прямой. Различие между концентрациями положительных ионов и электронов весьма значительно: n_i примерно в 3 раза превосходят значения n_e .

Такое различие указывает на существование в плазме явления, приводящего к гибели электронов, например образование отрицательных ионов. Объяснить обнаруженное в работе различие между n_i и n_e можно на основе результатов расчета равновесного состава плазмы продуктов сгорания [14], выполненного с использованием полученных экспериментально в [3] данных о значении энергии диссоциации отрицательного иона HCO_3^- ($3,8 \pm 0,25$ эВ). В расчетах получено, что концентрация отрицательных ионов HCO_3^- в области температур 2200 К и ниже становится сравнимой с концентрацией электронов. Наличие ионов HCO_3^- приводит к значительному уменьшению концентраций электронов в этой области температур по сравнению со значениями, следующими из расчета по формуле Саха в предположении наличия только положительных ионов и электронов. На рис. 6 штриховыми линиями показаны расчетные зависимости концентраций положительных ионов и электронов, полученные с учетом присутствия в плазме продуктов сгорания отрицательных ионов HCO_3^- по модели [14] при значениях энергии диссоциации HCO_3^- , равных 3,8;

3,9 и 4 эВ. Сопоставление экспериментальных и расчетных значений показывает их хорошее согласие (рис. 6).

Отметим также следующие две особенности полученных результатов. Во-первых, экспериментальные значения концентрации положительных ионов щелочного металла имеют тенденцию к насыщению, что особенно хорошо заметно для представленных на рис. 6 данных, полученных ранее в плазме продуктов сгорания с добавками калия [2] и цезия [1]. Это объясняется, по-видимому, тем, что длина рекомбинации l_R , уменьшающаяся с ростом концентрации электронов, становится при достаточно больших n_e сравнимой с толщиной пограничного слоя у поверхности зонда, и условие (2) применимости формулы (1) не выполняется. Заметим, что, поскольку значения коэффициентов диффузии положительных ионов атомов Na, K, Cs в условиях эксперимента примерно равны друг другу, неравенство (2) нарушается при увеличении n_e тем раньше, чем больше коэффициент рекомбинации ионов α_R (см. формулу (4)). По данным масс-спектрометрических измерений α_R ионов натрия, цезия и калия в плазме продуктов сгорания водорода в воздухе при температуре 2250 К [15], т. е. полученных при условиях, близких к условиям данной работы, эти величины составляют соответственно для Na, Cs, K: $6,4 \cdot 10^{-9}$; $4,5 \cdot 10^{-9}$; $3,5 \cdot 10^{-9}$ см²/с. Такое соотношение коэффициентов α_R коррелирует с началом отклонения от линейности экспериментальной зависимости.

Во-вторых, как видно из рис. 6, тенденция к «насыщению» наблюдается и при малых концентрациях заряженных частиц: в области $n_e^s < 2 \cdot 10^{10}$ см⁻³. Основной причиной этого, по-видимому, является то, что при уменьшении концентрации заряженных частиц толщина слоя пространственного заряда у поверхности зонда растет и становится сопоставимой с толщиной пограничного слоя у зонда δ_r . Таким образом, нарушается левая часть неравенства (2), и формула (1) не работает в данном диапазоне концентраций заряженных частиц.

Можно сделать вывод, что корректное использование электрического зонда для определения концентрации положительных ионов щелочных металлов возможно только в достаточно узком диапазоне изменения n_e . Для условий экспериментов данной работы этот диапазон определяется неравенством: $2 \cdot 10^{10}$ см⁻³ $< n_e^s < 10^{11}$ см⁻³.

Авторы выражают благодарность М. С. Бенилову и Б. В. Рогову за полезные обсуждения и любезно предоставленные результаты расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильева И. А., Косов В. Ф. // ТВТ. 1981. Т. 19. № 5. С. 1022.
2. Бенилов М. С., Косов В. Ф., Рогов Б. В., Синельщиков В. А. // ТВТ. 1987. Т. 25. № 3. С. 573.
3. Hierl P. M., Paulson J. F. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. N 10. P. 4890.
4. Мохов А. В., Нефедов А. П. // ТВТ. 1987. Т. 25. № 5. С. 852.
5. Фриш С. Э. // В кн.: Спектроскопия газоразрядной плазмы. М.: Наука, 1970.
6. Ванин А. А., Каспаров М. Г., Мохов А. В. и др. Препринт ИВТАН № 3-286, 1990.
7. Бенилов М. С., Рогов Б. В., Турский Г. А. // ТВТ. 1981. Т. 19. № 5. С. 1031.
8. Судзи, Хирано // РТК. 1973. Т. 11. № 1. С. 119.
9. Васильева И. А., Депутагова Л. В., Кириллов В. В., Нефедов А. П. // Оптика и спектроскопия. 1972. Т. 33. Вып. 5. С. 825.
10. Райзер Ю. П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987.
11. Агражев В. М., Васильева И. А., Молотков В. И. и др. // ТВТ. 1986. Т. 24. № 1. С. 194.
12. Баранов Н. Н., Молотков В. И., Побережский Л. П. // ТВТ. 1980. Т. 18. № 6. С. 1271.
13. Молотков В. И., Побережский Л. П. // В сб.: Диагностика низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1979. С. 118.
14. Бенилов М. С., Рогов Б. В., Соколова И. А., Турский Г. А. // ПМТФ. 1986. № 5. С. 29.
15. Hayhurst A. N., Sugden T. M. // Proc. Roy. Soc. A. 1966. V. 36. P. 292.