ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР
Том 26 1988 № 4

УДК 533.9

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПАРОВ ЦЕЗИЯ

Боржиевский А. А., Сеченов В. А., Хорунженко В. И.

Представлены результаты экспериментального исследования электропроводности паров цезия на изотермах 1100 и 1200 К от давления 10^{-2} МПа до давления насыщения в стационарных условиях. Использовался двухзондовый метод с охранным электродом. Полученные результаты сравниваются с экспериментальными данными других работ.

Явление аномальной проводимости насыщенного пара цезия, обнаруженное экспериментально в [1, 2], анализируется во многих теоретических работах. Насыщенный пар цезия, имеющий высокую проводимость при относительно низких температурах и сжимаемость, близкую к газовой, может быть успешно использован в качестве рабочего вещества [3]. В расчетах необходимы данные о границе области аномальной проводимости паров цезия со стороны низких температур. Однако имеющиеся экспериментальные данные [1, 2] ограничены диапазоном высоких температур $T>1400$ К. Цель данной работы — исследование проводимости цезиевого пара при температурах ниже 1400 К в области параметров, где полностью отсутствуют экспериментальные результаты.

В [1, 2] проводимость паров цезия исследовалась с помощью двух- и четырехзондовых методов. При использовании этих методов необходимо учитывать возможное влияние на результаты измерений токов утечек по изоляторам зондов. В экспериментах с печами на парах щелочных металлов утечки могут быть вызваны как ростом собственной проводимости изоляционных материалов при высоких температурах, так и образованием на их поверхности проводящей пленки адсорбированного щелочного металла. Погрешность определения проводимости пара, связанную с наличием токов утечки между зондами, можно снизить, уменьшая сопротивление пара в межзондовом промежутке. Для этой цели обычно используются два близко расположенных плоских зонда с большой собирающей поверхностью. Большей точности измерений можно достичь, если, кроме того, обеспечить возможность изменения в процессе эксперимента величины зазора между зондами при неизменном уровне токов утечек [4]. В этом случае сопротивление пара в зазоре и, следовательно, суммарное сопротивление между зондами растет пропорционально увеличению толщины зазора. Регистрируя эту зависимость, определяют проводимость пара. Однако при очень низких проводимостях пара и сильных утечках устранить их влияние на величину зондового тока таким способом не представляется возможным. В этих условиях в [5, 6] предложено использовать двухзондовый метод с охранными электродами. В этом методе измерительная ячейка конструируется таким образом, чтобы токи утечек зондов замыкались на охранных электродах. В процессе эксперимента охранные электроды поддерживаются под потенциалом, равным потенциалу одного из зондов. Это предотвращает токи утечек этого зонда и устраняет тем самым их влияние на результаты измерения сопротивления пара в межзондовом промежутке.

В данной работе для измерения проводимости цезиевого пара использовался двухзондовый метод с охранным электродом. Его отличия от метода, реализованного в [5, 6], сводятся к двум моментам. Во-первых, в данных экспериментах использовалась измерительная ячейка оригинальной конструкции (рис. 1). Она состоит из двух измерительных зондов: центрального *1* и внешнего *2*, а также охранного электрода *3*, изо-

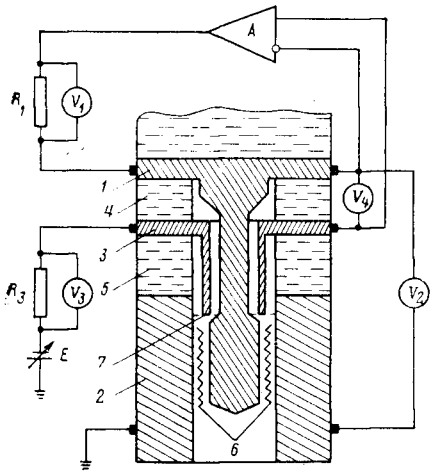

Рис. 1

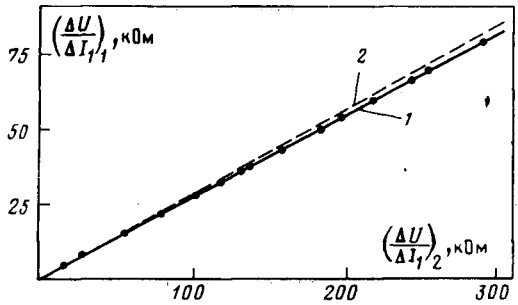

Рис. 2

Рис. 1. Конструкция измерительной ячейки двухзондового метода с охранным электродом и схема измерения электропроводности цезиевого пара

Рис. 2. К определению вклада переходных сопротивлений в полное сопротивление межзондового промежутка

лированных между собой кольцами из лейкосапфира *4*, *5*. Под одинаковыми потенциалами поддерживаются охранный электрод и зонд *1*. Ток центрального зонда поэтому, не ответвляясь на охранный электрод, протекает на внешний зонд через измерительный объем *6*. Проводящая пленка цезия, образующаяся на внутренней поверхности изолятора *5*, находится вне измерительного объема и на результаты измерения проводимости пара влияния не оказывает. Однако эта пленка шунтирует сопротивление пара, находящегося в зазоре между охранным электродом и внешним зондом.

Второй особенностью реализованного метода, в отличие от [5, 6], является возможность проведения измерений проводимости пара металла вблизи и на границе двухфазной области жидкость — пар. По мере приближения к двухфазной области жидкость — пар резко нарастают проводимость адсорбированной на поверхности изоляторов пленки металла и амплитуда ее тепловых флуктуаций. Для обеспечения эквипотенциальности охранного электрода и центрального зонда в этих условиях была применена автоматическая балансировка потенциала зонда *1*. Она осуществлялась с помощью усилителя *A* (инструментальная погрешность усилителя $\delta U \leqslant 10^{-5}$ В), обладающего низким выходным сопротивлением и высоким быстродействием (рис. 1).

В процессе проведения эксперимента снимаются вольт-амперные характеристики центрального зонда $U-I_1$ и охранного электрода $U-I_3$. Токи I_1 и I_3 определяются по величине вызванного ими падения напряжения на калиброванных сопротивлениях R_1 и R_3 с помощью вольтметров V_1 и V_3 (рис. 1). Напряжение на межзондовом промежутке U регистрируется вольтметром V_2. По наклону вольт-амперных характеристик $U-I_1$ и $U-I_3$ определяются соответственно сопротивление пара в измерительном объеме R и сопротивление между охранным электродом и внешним зондом $R_{охр}$. Проводимость пара находится по формуле

$$\sigma = F/R, \qquad (1)$$

где F — геометрический фактор измерительного объема, определяемый из измерений на электролитах. Аналогично из данных по охранному электроду определяется проводимость $\sigma_{охр}$. Из-за влияния токов утечек по изолятору *5* $\sigma_{охр} \geqslant \sigma$. При проведении измерений с помощью вольтметра V_4

определяется инструментальная погрешность усилителя $A - \delta U$ и регистрируется зависимость величины тока зонда *1* от значений этой погрешности. Из этих данных находится сопротивление утечек между зондом *1* и охранным электродом $R_{ут}$. Погрешность определения проводимости пара, связанная с токами утечки по поверхности изолятора *4*, $\eta_{ут}$ находится из формулы

$$\eta_{ут} = \frac{\delta U}{R_{ут}} \frac{R}{U}. \qquad (2)$$

При проведении измерений использовались универсальные цифровые вольтметры типа В7-23 и источник постоянного тока Б5-21.

В реализованном методе измерения проводимости пара термо-э.д.с., возникающая в процессе эксперимента между центральным зондом и охранным электродом, не нарушает их эквипотенциальности, а вызывает только появление тока между ними. При величине термо-э.д.с. $E_т$ от зонда *1* на охранный электрод ответвляется ток, равный $E_т/R_{ут}$. На эту же величину тока сдвигается вольт-амперная характеристика зонда. Наклон же ее, как и в случае отсутствия термо-э.д.с., определяется сопротивлением пара в измерительном объеме.

В условиях нагрева установки до высоких температур и низкой проводимости паров цезия необходимо учитывать возможный вклад тока термоэлектронной эмиссии зондов в полный ток, протекающий через измерительный объем. Следует отметить, что при заполнении межзондового промежутка непроводящим газом термоэмиссионный ток зондов сильно уменьшается. Это связано с рассеянием эмиттируемых электронов на атомах газа и их обратной диффузией на катод [7]. В [6] экспериментально определялась величина ослабления тока термоэлектронной эмиссии зондов при заполнении измерительной ячейки инертными газами. На основе проведенных исследований и известного факта, состоящего в том, что транспортное сечение рассеяния электронов на атомах щелочных металлов значительно больше, чем на атомах инертных газов, в указанной работе сделан вывод о незначительности вклада термоэмиссионного тока в полный ток, протекающий между зондами в паре щелочного металла. При этом не учитывалось, что вследствие адсорбции пара щелочного металла на поверхности зондов значительно снижается их работа выхода и соответственно увеличивается величина термоэмиссионного тока.

В используемой в данной работе коаксиально-цилиндрической геометрии зондов площадь эмиттирующей поверхности зондов и, следовательно, величина термоэмиссионного тока и его вклад в полный зондовый ток зависят от полярноcги межзондового напряжения. Последнее, в свою очередь, должно приводить к асимметрии участков вольт-амперной характеристики, снятых при разных полярностях напряжения между зондами. Это обстоятельство использовалось в данных экспериментах для оценки влияния термоэмиссионного тока на результаты измерения проводимости пара. В серии проведенных методических исследований учитывалось также возможное влияние на форму вольт-амперной характеристики переходных сопротивлений, возникающих на поверхности зондов при их контакте с парами цезия [8]. Физическая природа этих поверхностных переходных слоев пока не ясна. В случае, если их удельные сопротивления на катоде и аноде различны, вклад переходных сопротивлений в полное сопротивление между зондами также будет зависеть от полярности межзондового напряжения. Чтобы исключить возможность взаимной компенсации эффектов изменения термоэмиссионного тока и суммарного переходного сопротивления, вольт-амперные характеристики снимались при различных соотношениях диаметров зондов. В результате проведенных исследований установлено, что во всем исследованном диапазоне параметров с погрешностью до 1—2% вкладом термоэмиссионного тока в полный зондовый ток, а также изменением величины суммарного переходного сопротивления при изменении полярности напряжения между зондами можно пренебречь.

В случае появления переходных сопротивлений наклон вольт-амперных характеристик изменяется

$$\Delta U/\Delta I_1 = R(1+R_{\text{пер}}/R), \qquad (3)$$

где $R_{\text{пер}}$ — суммарная величина переходных сопротивлений на катоде и аноде. Второй сомножитель в правой части (3) зависит как от отношения уровней проводимости переходных слоев и пара, так и от соотношения диаметров зондов. Это обстоятельство использовалось для экспериментального определения влияния переходных сопротивлений на результаты измерений проводимости пара. Каждое измерение проводилось с двумя различными диаметрами центрального зонда $d_1=3{,}48$ мм и $d_2=1{,}36$ мм (внутренний диаметр внешнего зонда $D=4{,}88$ мм). При одинаковых параметрах плазмы для выбранных диаметров центрального зонда отношение $R_{\text{пер}\,1}/R_1$ примерно в 2 раза превышает $R_{\text{пер}\,2}/R_2$, а тангенсы углов наклона вольт-амперных характеристик в соответствии с формулами (1), (3) связаны между собой соотношением

$$\left(\frac{\Delta U}{\Delta I_1}\right)_1 \Big/ \left(\frac{\Delta U}{\Delta I_1}\right)_2 = \frac{F_1}{F_2}\frac{R_2}{R_1}\frac{R_1+R_{\text{пер}\,1}}{R_2+R_{\text{пер}\,2}}. \qquad (4)$$

Экспериментальные значения $(\Delta U/\Delta I_1)_1$ и $(\Delta U/\Delta I_1)_2$ в исследованном диапазоне параметров пара представлены на рис. 2. Они с хорошей точностью описываются зависимостью (4), в которой отношения $R_{\text{пер}\,1}/R_1$ и $R_{\text{пер}\,2}/R_2$ положены равными нулю (прямая *1*).

Там же проведена штриховая прямая *2*, соответствующая $R_{\text{пер}\,2}/R_2=0{,}03$. Из представленных результатов следует, что вклад переходных сопротивлений в полное сопротивление между зондами менее 3%.

Для получения пара цезия использовалась установка [9] в режиме ее стационарного подогрева. В процессе проведения экспериментов, наряду с измерением проводимостей σ и $\sigma_{\text{охр}}$, измерялись давление пара и температура измерительной ячейки. Давление пара создавалось и контролировалось методом жидкого поршня, температура определялась с помощью термопар. Измерительная ячейка термостатировалась с погрешностью ± 1 К. Она заглушалась специальной втулкой, имеющей надежный тепловой контакт с внешним зондом и узкий канал для выравнивания давления пара в стволе и измерительном объеме. Это устройство исключало возможность попадания тепловых конвективных потоков пара из ствола установки в измерительную ячейку.

На рис. 3 представлены результаты измерения проводимости цезиевого пара и расчетные данные по модели идеального газа вдоль изотерм 1100 и 1200 К в зависимости от давления пара, изменяющегося от 10^{-2} МПа до давления насыщения. Заштрихована двухфазная область жидкость — пар цезия. Здесь же представлены результаты расчетов по модели [10], в рамках которой рассматривается образование в парах цезия кластерных ионов. На рис. 3 приведена полоса экспериментальной погрешности, которая не превышает 15%.

Экспериментальная проводимость насыщенного цезиевого пара в 2 раза на изотерме 1100 К и в 2,5 раза на изотерме 1200 К превышает данные расчета по модели идеального газа и оказывается соответственно в $2\cdot10^3$ и $4\cdot10^3$ раза меньше значений, рассчитанных по модели [10].

На рис. 3 представлены также результаты измерений проводимости по охранному электроду. При низких давлениях ($\simeq10^{-2}$—$5\cdot10^{-2}$ МПа) эти данные в пределах экспериментальных погрешностей совпадают с проводимостью цезиевого пара. Однако при дальнейшем увеличении давления пара вдоль изотермы резко возрастает систематическое завышение $\sigma_{\text{охр}}$ над σ, что свидетельствует о появлении утечек по изолятору *5*. Эти утечки связаны с возникновением проводимости по внутренней поверхности изолятора *5* вследствие адсорбции на ней паров цезия (собственной проводимостью лейкосапфира при $T\leqslant1200$ К можно пренебречь). Одновременно с ростом проводимости адсорбированной пленки цезия наблюдаются тепловые флуктуации ее величины, достигающие макси-

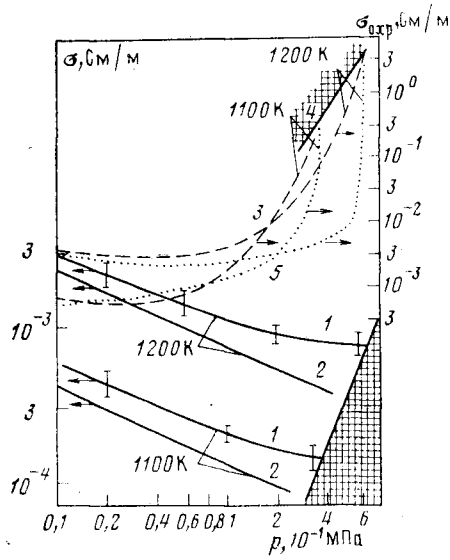

Рис. 3

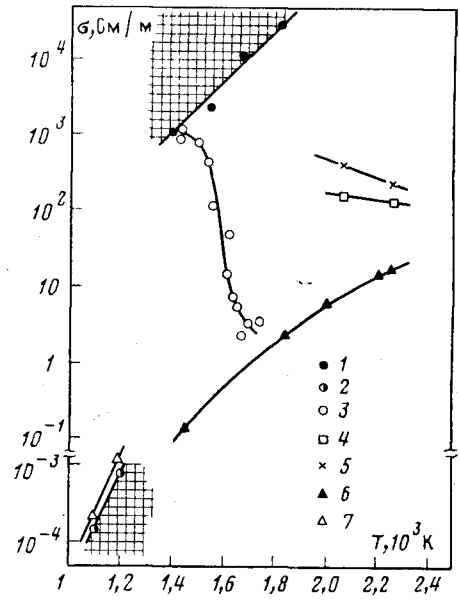

Рис. 4

Рис. 3. Изотермы электропроводности пара цезия: *1* – экспериментальные данные, *2* – расчет по модели идеального газа, *3* – расчет по кластерной модели [10] (*4* – линия насыщения), *5* – результаты измерения электропроводности по охранному электроду

Рис. 4. Экспериментальные данные по электропроводности пара цезия в зависимости от температуры (насыщенный пар: *1* – [1], *2* – данная работа; изобары; *3* – p=2 МПа [2]; *4* – 2 [1]; *5* – 5 [1]; *6* – 0,1 [4]; *7* – 0,1, данная работа)

мальных значений в насыщенном паре. Оценка толщины адсорбированной пленки, сделанная в предположении металлического характера ее проводимости, при T=1200 К в насыщенном паре цезия дает величину Δ=70 Å, что соответствует примерно десяти атомным слоям. Вблизи границы фазового равновесия, как это видно из рис. 3, проводимость $\sigma_{охр}$ и, следовательно, толщина адсорбированной пленки цезия растут с увеличением давления на изотерме и с уменьшением температуры на изобаре. При быстром сбросе давления пара проводимость $\sigma_{охр}$ резко уменьшается. Наблюдаемые в эксперименте зависимости толщины адсорбированной пленки цезия от давления и температуры пара характерны для механизма физической адсорбции [11].

Полученные данные сравниваются с экспериментальными результатами других авторов на рис. 4. Обращает на себя внимание тот факт, что данные настоящей работы при T=1200 К и результаты [1, 2] при $T \geqslant 1400$ К отличаются в 10^6–10^7 раз. Интересно отметить, что изобара 0,1 МПа, исследованная в данной работе и в [4], удовлетворительно описывается моделью идеального газа. Во всем исследованном диапазоне параметров явления аномальной проводимости цезиевого пара не обнаружено.

Московский физико-технический институт

Поступила в редакцию 26.XI.1987

ЛИТЕРАТУРА

1. *Renkert H., Hensel F., Frank E. U.* // Ber. Bunsenges – Phys. Chem. 1971. B. 75.
2. *Alekseev V. A. et al.* // High Temp.– High Press. 1975. V. 7. P. 677.
3. *Биберман Л. М., Ликальтер А. А., Якубов И. Т.* // ТВТ. 1982. Т. 20. № 3. С. 565.
4. *Ермохин Н. В., Ковалев Б. М., Кулик П. П. и др.* // ТВТ. 1971. Т. 9. № 10. С. 665.
5. *Mullaney G. J., Kydd P. H.* // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. № 4. P. 668.
6. *Morrow R., Craggs I. D.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1973. V. 6. № 12. P. 1274.
7. *Леб Л.* Основные процессы электр. разрядов в газах. М.: Гостехиздат, 1950.
8. *Кулик П. П., Рябый В. А., Ермохин Н. В.* Неидеальная плазма. М.: Энергоатомиздат, 1984.
9. *Боржиевский А. А., Сеченов В. А., Хорунженко В. И.* // ТВТ. 1983. Т. 21. № 1.
10. *Ликальтер А. А.* // ТВТ. 1983. Т. 21. № 2. С. 249.
11. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.