

А. Е. Зарвин, Н. Г. Коробейщиков, В. В. Каляда, В. Ж. Мадирбаев

Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: zarvin@phys.nsu.ru

ТЕХНИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МЕТОДАМИ ИМПУЛЬСНОЙ ГАЗОДИНАМИКИ

В работе изложен практический опыт, проблемы и методы их решения, накопленные авторами при постановке исследовательских задач на комплексе экспериментальных стендов ЛЭМПУС Новосибирского государственного университета. Обсуждается техника импульсных газодинамических исследований, особенности и возможности моделирования стационарных течений, методы инициации плазмохимических реакций в режиме импульсного истечения, достоинства импульсных сверхзвуковых потоков для моделирования газофазных технологических процессов. Приведены результаты, полученные в импульсных сверхзвуковых потоках газовых смесей и низкотемпературной плазмы.

Ключевые слова: газовая динамика, динамика разреженного газа, импульсное истечение, сверхзвуковая струя, плазмохимические реакции, газофазные реакции, газовые смеси, электромагнитный клапан, квазистационарный поток, электронный пучок, газовый разряд, кластеры.

В последние годы возрос интерес исследователей и технологов к газофазным процессам, протекающим в низкотемпературной плазме при давлениях ниже атмосферного [1–2]. Однако, несмотря на многообразие возможных реакций, их практическое применение до сих пор ограничено отдельными попытками осаждения пленочных покрытий [3], получения водорода из углеводородов [4]. Среди важнейших причин – многоканальность и обратимость плазмохимических реакций, протекающих, как правило, с невысокой интенсивностью. Плазмохимическая кинетика определяется энергетической структурой реагентов, т. е. концентрацией молекул и атомов каждого компонента в отдельных энергетических состояниях, вероятностями переходов между энергетическими состояниями. Среди основных задач исследователей – определение оптимальных условий для генерирования реакционноспособных частиц (возбужденных атомарных и молекулярных ионов, свободных радикалов), регулирование состава реагентов и их энергетических параметров для направления реакций по нужному каналу и предотвращения нежелательных обратных процессов.

На сегодняшний день одним из наиболее перспективных является метод газоструйной плазмохимии [5]. Главной особенностью ме-

тода является активация газовой среды не в статических равновесных условиях, а в свободной сверхзвуковой струе, в условиях сильной неравновесности реагентов как по поступательным степеням свободы, так и по внутренним энергетическим состояниям. Неравновесность обусловлена газодинамикой свободного истечения и может наблюдаться как между энергетическими состояниями отдельных компонент, так и между различными компонентами потока. Газодинамические процессы при свободном истечении газов и газовых смесей в достаточной мере изучены, управляемы путем задания исходных параметров – параметров торможения (давления P_0 , температуры T_0 , диаметра сопла d_0 , начального процентного состава рабочей смеси), они успешно моделируются и оптимизируются. Высокие скорости плазмохимических процессов (характерные времена 10^{-2} – 10^{-5} с) хорошо соотносятся с характерными газодинамическими временными параметрами. Быстрое падение частоты столкновений между частицами вплоть до их полного прекращения вниз по течению от источника является эффективным механизмом предотвращения обратных реакций («закалка» реакции).

Для инициации плазмохимических реакций, как правило, используется внешний ис-

точник электронов, которым является пучок высокоэнергетических электронов или газовый разряд.

Поскольку число столкновений в потоке за время истечения пропорционально давлению торможения и диаметру газового источника, для получения развитой столкновительной кинетики потока исследователи стремятся максимально увеличить расход газа из источника, что требует пропорционального роста производительности откачных средств, высокой скорости компрессии для утилизации продуктов, увеличения электрической мощности плазмообразующих устройств. Это приводит к значительному росту стоимости выполняемых работ и часто затруднительно в лабораторных условиях. Поэтому при разработке, отладке и моделировании технологических процессов наиболее удачной альтернативой нам представляется переход на импульсную технику.

При практической работе с импульсными газовыми источниками основным является вопрос подобия импульсного потока стационарному истечению. Очевидно, такое подобие возможно только в пределах ограниченной области – области квазистационарного течения. Ранее [6] нами было показано, что при движении от источника длительность квазистационарного участка уменьшается. При этом чем выше давление фонового газа в камере расширения, тем быстрее это падение. Соответственно при использовании клапанов с малой длительностью газового импульса возможна ситуация, когда даже при сформировавшемся на выходе из источника стационарном потоке, в точке измерения параметры не будут соответствовать стационарной струе, т. е. не могут быть рассчитаны и управляемы. Поэтому использование клапанов, формирующих короткие (длительностью порядка 100 мкс) газовые импульсы требует поддержания в камере расширения высокого вакуума (до 10^{-5} тор и ниже), что соответственно требует использования высоковакуумных откачных средств.

Известно, что импульсные газовые клапаны серийно выпускаются рядом фирм. Однако эти клапаны, как правило, работают в узком диапазоне характеристик и формируют газовые импульсы треугольной формы и малой длительности (10–100 мкс).

Реализованные авторами импульсные газоструйные устройства обеспечивают воз-

можность достижения больших (до 20 г/с) мгновенных расходов сырья. Прежде всего это электромагнитный клапан с набором звуковых и сверхзвуковых сопел, системой энергоснабжения и управления, обеспечивающий истечение газа из форкамеры в течение регулируемого промежутка времени (от 150 мкс до 3 мс), с высокой скважностью (не менее 100), частотой импульсов от 1 до 10 Гц и возможностью регулирования давления торможения в широких пределах, от 1 до 2 МПа. Конструкция клапана описана в [7]. Из приведенного примера (рис. 1) видно, что сформированный газовый импульс имеет трапециевидную форму с квазистационарным ядром большой протяженности (~ 1 мс).

Для диагностики сверхзвуковых импульсных струй использована измерительная система на основе электронно-пучковой спектроскопии и молекулярно-пучковой масс-спектрометрии. Газодинамический молекулярный пучок формируется из импульсной струи с помощью скиммера ($d_s = 0,53$ мм) и коллиматора ($d_c = 6$ мм). В качестве детектора используется квадрупольный масс-спектрометр с ионизацией электронным ударом. Управление экспериментом, запись и обработка данных измерений осуществляются с помощью системы регистрации импульсных сигналов. Временное разрешение системы ~ 1 мкс. С ее помощью определяются компонентный состав и энергетические характеристики импульсных потоков, в том числе кластированных. Подробное описание диагностической системы приведено в [8].

Для активации газов и газовых смесей используются самостоятельный и несамоостоятельный разряды. Электронная пушка с накаливаемым катодом и отклоняющими электромагнитами позволяет конфигурировать электронный пучок с энергией электронов свыше 5 кэВ. Система фокусировки обеспечивает возможность ввода электронного пучка в любую область газового потока, в том числе организовывать «вверный» охват всего потока, производя развертку электронного пучка на любой угол в пределах 110° . К сожалению, имеющиеся электронные пушки с гексаборид-лантановым катодом не позволяют увеличить электронный ток свыше десятых долей ампера. Известные электронные пушки с полым катодом дают более высокую плотность электронов в пучке, однако исследователям, использующим электронные пуш-

ки этого типа, пока не удалось обеспечить требующуюся для активирующих устройств стабильность работы. Увеличение вводимой в газовый поток мощности с помощью разрядных устройств может приводить к значительному разогреву потока и требует соответствующих устройств утилизации тепла.

Разработанное нами разрядное устройство обеспечивает зажигание разряда только на время истечения газового импульса. При этом ток разряда в импульсе удается поднять до 300 А, а вводимую в поток энергию – до 300 Дж. Разрядная система состоит из заостренных соосно расположенных электродов, выполненных из вольфрама и установленных перпендикулярно к оси газового потока. Величина разрядного промежутка составляет 5 мм. Питание разряда осуществляется с помощью емкостного источника. Величина накопительной емкости Q варьируется от 10 до 330 мкФ.

В экспериментах измерялись зависимости тока разряда в цепи катода, интенсивности свечения газа в разряде и интенсивности ионных пиков в масс-спектре импульсного молекулярного пучка от времени. Разрядная система устанавливалась на фиксированном расстоянии от сопла (5–20 калибров, т. е. диаметров сопла) так, чтобы избежать перегрева клапанного устройства с форкамерой электронами из области разряда и в то же время не отодвигаться на слишком большое расстояние от среза сопла в область низкой плотности газа, обусловленной резким расширением сверхзвукового потока. В отсутствие газовых импульсов фоновое давление в вакуумной камере, в которой располагался газовый источник и проводились исследования, составляло $\sim 10^{-1}$ Па. В этих условиях в отсутствие газового потока при подаче на электроды рабочего напряжения ($U_0 = 1\text{--}2$ кВ) разряд не загорался. После включения импульсного источника плотность газа в разрядном промежутке достигала величин, достаточных для инициации разряда.

В ходе эксперимента наблюдались два типа разряда: тлеющий и дуговой, в зависимости от задаваемых условий. На рис. 2 приведены характерные временные развертки сигналов, зарегистрированные при активации струи метана, истекающей из сопла. Для удобства сравнения все сигналы нормированы к единице в максимуме. Время отсчитывалось от момента запуска клапана. Задержка открытия

клапана относительно команды запуска составляла ~ 300 мкс. Еще через $\sim 30\text{--}50$ мкс после открывания клапана передний фронт истекающего газа достигал разрядного промежутка. В результате плотность газа увеличивалась до величин, достаточных для инициации разряда. Благодаря малой RC-постоянной разрядной цепи максимальное значение разрядного тока достигалось за ~ 50 мкс. Большие мгновенные значения тока разряда вызывали быстрый разряд емкостного источника, в результате длительность разряда (ширина токового сигнала на полувысоте) в данном эксперименте составляла ~ 100 мкс. Световой импульс формировался вследствие излучения возбужденных частиц истекающего газа, поэтому он служил индикатором воздействия разряда на рабочую среду. Полуширина светового импульса, измеренного с помощью фоторегистратора, превышает полуширину токового и зависит от времен жизни возбужденных частиц.

Ниже приведены токовые (рис. 3) и световые (рис. 4) импульсы, полученные в аргоне при разных напряжениях накопителя. Энергия разряда растет пропорционально напряже-

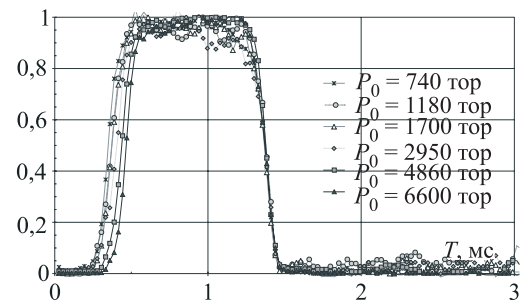


Рис. 1. Пример формы газового импульса на выходе из клапана, зарегистрированного с помощью электронно-пучковой диагностики на оси потока в 20 калибрах от среза сопла

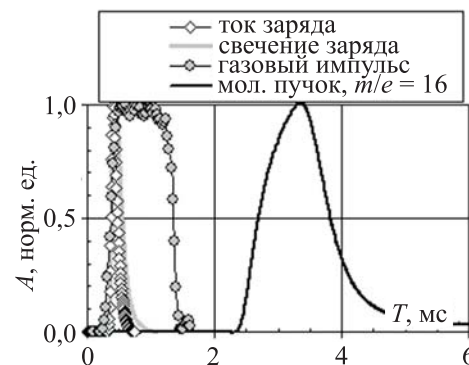


Рис. 2. Характерные временные развертки сигналов. Давление в источнике $P_0 = 475$ кПа. Емкость $Q = 11$ мкФ. Начальное напряжение $U_0 = 1,1$ кВ

нию накопителя. Причем с ростом U_0 разряд загорается при меньших начальных значениях плотности газового потока, что и приводит к плавному смещению токового импульса по шкале времени на 70 мкс (см. рис. 3). Световой импульс смещается пропорционально токовому. Однако при этом амплитуда светового импульса заметно падает (см. рис. 4). Уменьшается также длительность свечения разряда. Можно сделать вывод, что коэффициент использования энергии, вводимой в импульсный поток газа, понижается с ростом напряжения, подаваемого на электроды.

Воздействие разряда (рис. 5) приводит к заметному (в 4–5 раз) падению сигналов

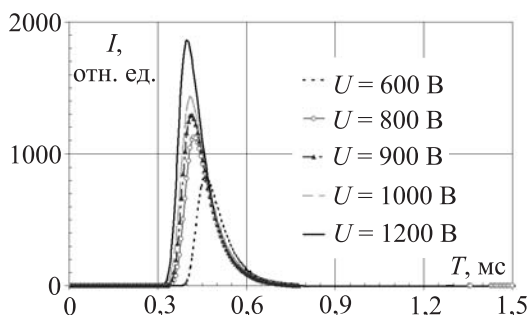


Рис. 3. Токовые импульсы

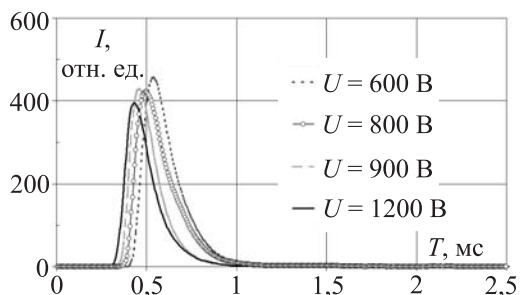


Рис. 4. Световые импульсы

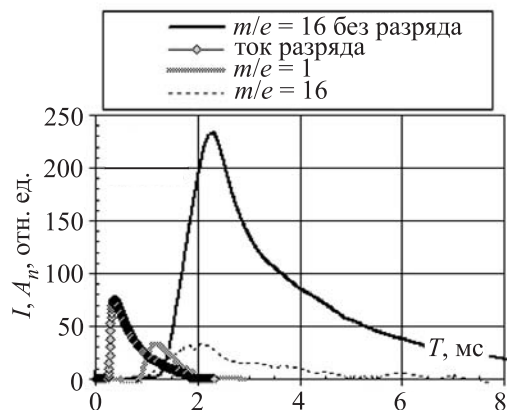


Рис. 5. Изменения состава образовавшихся радикалов в одном из режимов

на массах основных ионов CH_4^+ ($m/e = 16$), CH_3^+ ($m/e = 15$) и других и росту сигналов на массах H^+ ($m/e = 1$), H_2^+ ($m/e = 2$) и C^+ ($m/e = 16$). Измерения при выключенном ионизаторе масс-спектрометра обнаружили наличие в газовом потоке значительного количества ионов, также достигающих детектора. Времена прихода отдельных радикалов и ионов значительно меньше характерных газодинамических времен нейтральных частиц.

Таким образом, разработанная импульсная техника и предложенный способ активации импульсных газовых потоков обеспечивают возможность эффективного моделирования плазмохимических реакций в газовых, в том числе кластированных, потоках при значительной экономии расходов на проведение эксперимента. Импульсная техника моделирования плазмохимических процессов предоставляет дополнительные возможности изучения плазмохимических реакций в газовой среде с кластерами. Присутствие кластеров может изменить ход плазмохимических реакций как из-за снижения пороговых значений энергии активации и ионизации молекул, находящихся в кластере, так и вследствие возможности «сшивки» кластеров в молекулу при обработке электронами. Следствием этого может стать ускорение процессов синтеза наночастиц, в том числе смешанного состава (например, обнаруженные в исследованиях на импульсном оборудовании кремний-углеродные структуры [9]). Импульсная техника, обеспечивающая мгновенные значения расхода и давления торможения, недостижимые на установках постоянного действия, позволяет не только моделировать процессы, наблюдаемые в стационарных потоках газа, с экономным расходом материалов, но и исследовать явления, лежащие за пределами возможностей стационарных установок.

Список литературы

1. *Jauberteau J. L., Thomas L. et al.* High reactivity of CH_2 radical in an AR- CH_4 post-discharge // *Plasma Chem. and Plasma Proc.* 1998. Vol. 18. No. 1. P. 137–151.
2. *Savinov S. Y., Hwaung Lee et al.* The effect of vibrational excitation of molecules on plasmachemical reactions involving methane and nitrogen // *Plasma Chem. and Plasma Proc.* 2003. Vol. 23. No. 1. P. 159–173.

3. Bilyalov R., Poortmans J., Sharafutdinov R. et al. // IEE Proc. Circuits Devices Syst. 2003. Vol. 150. No. 4.

4. Rabinovich A., Alexeev N., Bromberg L., et al. Low current plasmatron fuel converter having enlarged volume discharges. United States Patent N 6881386. Issued on April 19, 2005. Assignee: Massachusetts Institute of Technology.

5. Винокуров В. А., Шарафутдинов Р. Г., Тычков Ю. И. // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 3. С. 25–26.

6. Коробейщиков Н. Г., Зарвин А. Е., Мадирбаев В. Ж. Газодинамика импульсных сверхзвуковых недорасширенных струй: пространственно-временные характеристики // ЖТФ. 2004. Т. 74, вып. 8. С. 21–29.

7. Зарвин А. Е., Коробейщиков Н. Г. Импульсные сверхзвуковые струи: применение, проблемы, решения // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика. 2006. Т. 1, вып. 2. С. 29–47.

8. Зарвин А. Е., Коробейщиков Н. Г., Мадирбаев В. Ж. и др. Универсальный малогабаритный вакуумный комплекс для газокинетических исследований // ПТЭ, 2000. № 5. С. 64–70.

9. Зарвин А. Е., Мадирбаев В. Ж., Коробейщиков Н. Г. и др. Влияние малых добавок метана и моносилана на кластерообразование в импульсных сверхзвуковых потоках аргона // ЖТФ. 2005. Т. 75, вып. 11. С. 52–58.

Материал поступил в редколлегию 18.10.2007