

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ КОЛЕБАНИЯ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА, ВЫЗВАННЫЕ ИНИЦИИРУЕМЫМИ ПЛАЗМОЙ ХИМИЧЕСКИМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ

*Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, д.1, г. Иваново, 153045, Россия*

Введение

Инициирование химических превращений в неравновесной плазме тлеющего разряда с помощью изменения химического состава газовой фазы и свойств контактирующей с плазмой поверхности влияет на свойства плазмы. Устанавливаемая таким образом химическая обратная связь приводит к сильной нелинейности свойств плазменной системы, проявляющейся в возможности ее сложного динамического поведения [1]. Целью настоящей работы был анализ возможности иницируемого плазмохимическими превращениями временного погасания тлеющего разряда, включая возникновение колебательных режимов релаксационного типа.

Методика эксперимента и экспериментальные результаты

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Тлеющий разряд зажигался в воздухе или парах воды в цилиндрической стеклянной разрядной трубке с внутренним диаметром 24 мм. Токи разряда могли изменяться в пределах 1–25 мА, поток газа – от 80 до 220 л/ч, давление варьировалось в диапазоне 20–800 Па. Ограничивающей зону плазмы поверхностью служило стекло, использовались также полимерные пленки и бумага. В ходе эксперимента регистрировалась временная зависимость тока разряда и интегральной интенсивности осевого и бокового излучения после зажигания разряда в процессе установления его стационарного состояния. Интегральная интенсивность излучения разряда контролировалась с помощью фотодиода ФД-256. Временные изменения тока разряда и сигнала фотодиода записывались с использованием АЦП и компьютерной регистрации или двухкоординатного самопишущего прибора Н-307 с временным разрешением около 0,1 с.

Как было показано ранее [1], химически реагирующая плазма тлеющего разряда в области малых токов (несколько микроампер) обнаруживает все виды динамического поведения, характерные для нелинейных систем. В случае разряда в воздухе при диаметре разрядной трубки 20–30 мм это наблюдается при давлениях, превышающих 200 Па, при разряде в парах воды сложная динамика наблюдается уже при гораздо меньших давлениях. Особенности возникают, прежде всего, в переходный период после зажигания разряда, но проявляются и в асимптотическом поведении. Пример сложного переходного процесса показан на рис. 2 для тлеющего разряда в воздухе со стеклом и тефлоном в качестве граничной поверхности. Существенно, что в переходном режиме изменения тока разряда и интенсивности излучения плазмы не скоррелированы.

Следует отметить, что в переходном режиме наблюдаются временные погасания разряда. Время эпизодического погасания разряда колеблется от величины меньшей 0,1 с до ~1 с (рис. 3). При горении разряда в асимптотическом режиме наблюдаются нерегулярные стохастические провалы тока разряда (рис. 4 для воздуха и паров воды). Их можно трактовать как незавершенное погасание разряда с возвращением в исходное состояние, носящее квазистационарный или колебательный характер (рис. 5). Наконец, могут реализоваться асимптотические режимы, в которых осуществляется процесс, близкий к периодическому, с уменьшением тока практически до нуля (рис. 6). Такой процесс можно рассматривать как релаксационные колебания, причину которых, по-видимому, нужно искать в возникновении химической обратной связи в системе. Отметим, что характер экспериментально наблюдаемых колебаний не совсем одинаков. Наряду с колебаниями, форма которых близка к синусоидальной (рис. 8), имеют место колебания, форма которых ближе к треугольным импульсам (рис. 7).

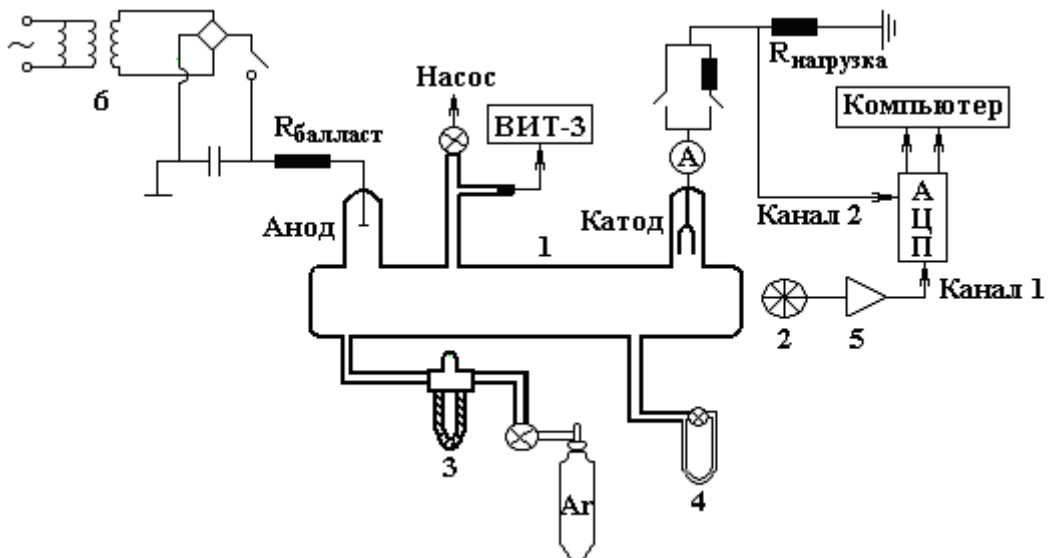


Рис.1. Схема установки. 1 – разрядная трубка, 2 – фотодатчик, 3 – ротаметр, 4 – манометр, 5 – усилитель, 6 – блок питания

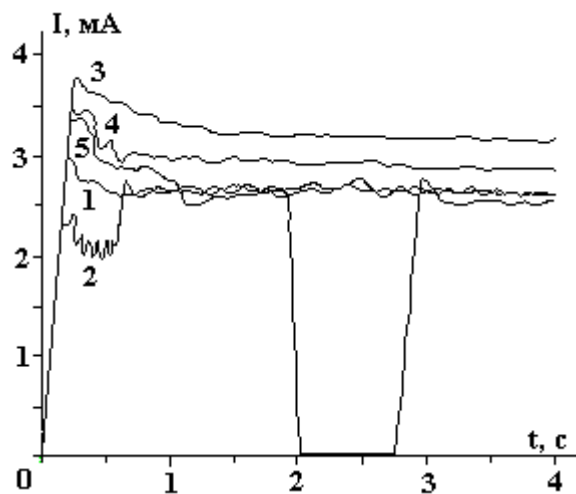


Рис. 2. Изменение тока в процессе установления стационарного режима тлеющего разряда. Диаметр разрядной трубки – 27,5 мм, давление воздуха – 450 Па. Граничная поверхность – стекло (1 и 2), тефлон (3, 4 и 5)

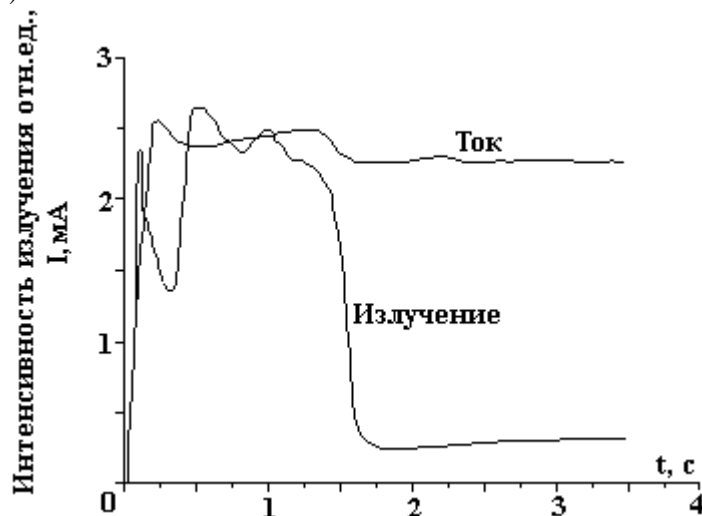


Рис. 3. Изменение тока и интенсивности излучения в процессе установления стационарного режима тлеющего разряда в воздухе. Давление – 250 Па, диаметр разрядной трубки – 27,5 мм. Масштаб по оси интенсивности излучения выбран так, чтобы обе кривые занимали близкие площади

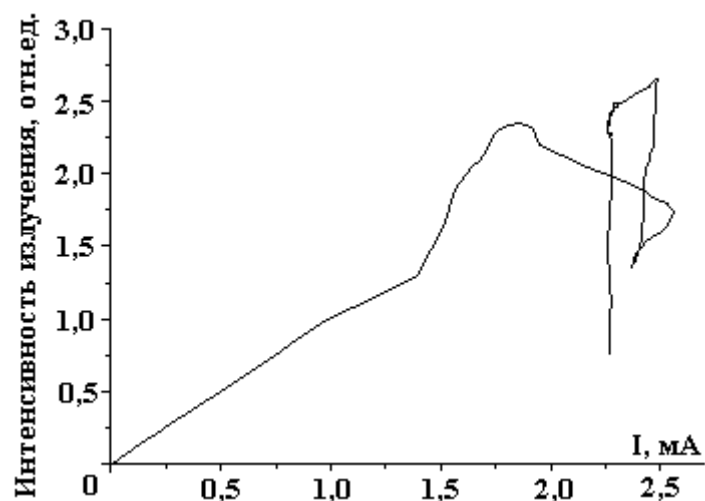


Рис. 4. Фазовая диаграмма переходного режима. Связь между интенсивностью излучения разряда и током. Давление воздуха 250 мА, диаметр разрядной трубки – 27,5 мм

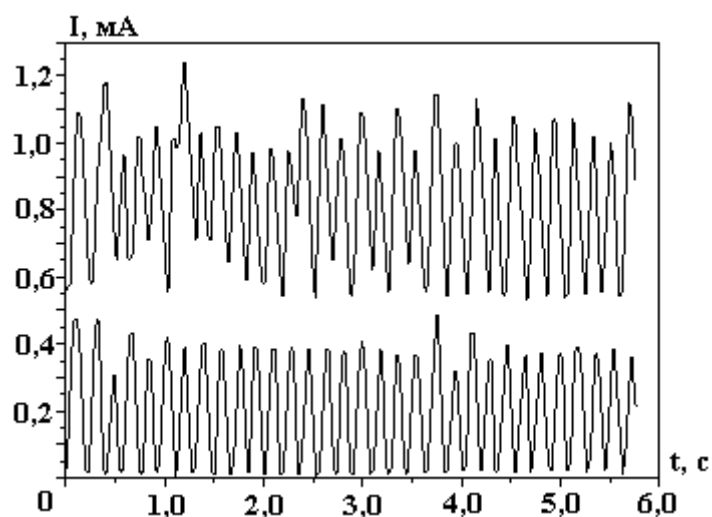


Рис. 5. Колебания тока тлеющего разряда в парах воды в асимптотическом режиме. Давление 200 Па, диаметр разрядной трубки – 20 мм. Граничная поверхность – стекло. Кривые отвечают разным значениям эдс источника и разным средним токам

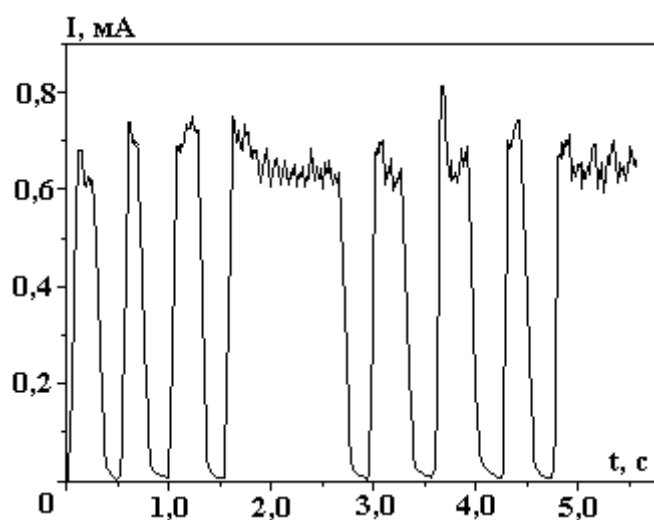


Рис. 6. Колебания тока тлеющего разряда в парах воды в асимптотическом режиме. Давление – 100 Па, диаметр разрядной трубки – 20 мм. Граничная поверхность – стекло

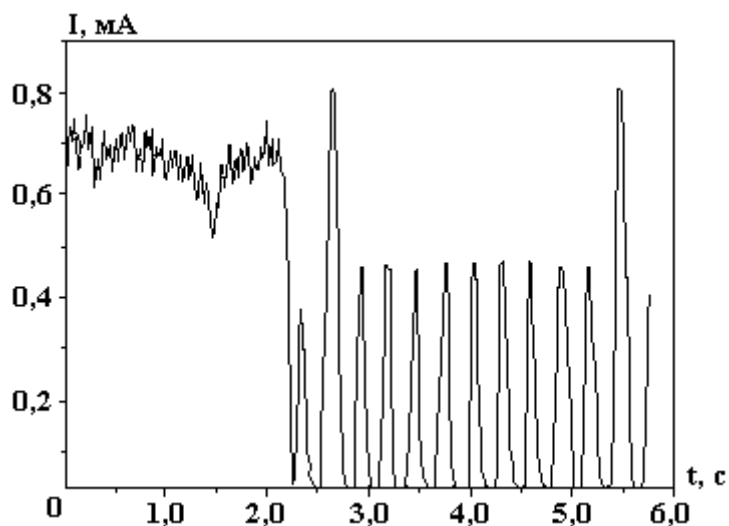


Рис. 7. Колебания тока тлеющего разряда в парах воды в асимптотическом режиме. Давление – 30 Па, диаметр разрядной трубки – 20 мм. Граничная поверхность – стекло

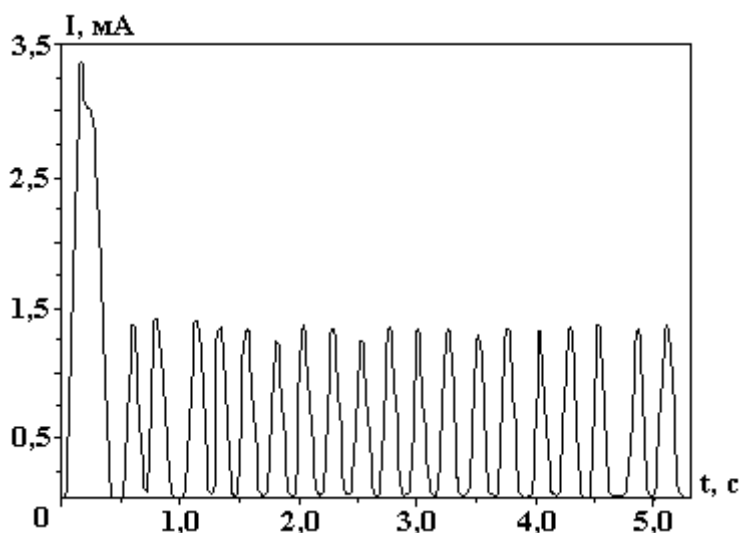


Рис. 8. Колебания тока тлеющего разряда в воздухе в асимптотическом режиме. Давление 650 Па, диаметр разрядной трубки – 27,5 мм. Граничная поверхность – стекло

Простейшая модель химических релаксационных колебаний

Описанному выше эффекту может быть дано следующее качественное объяснение. Если в процессе горения разряда из-за изменения химического состава газовой фазы и свойств поверхности напряжение горения разряда возрастает, то при постоянной эдс источника ток разряда начнет падать. Достижение током разряда величины тока погасания прекращает разряд, а с ним и инициируемые разрядом химические процессы. При постоянном потоке исходного плазмообразующего газа состав газовой фазы начинает возвращаться к исходному, приводя в конечном итоге к повторному зажиганию разряда. Возникают колебания тока в цепи разряда.

Ток погасания разряда определяется наклоном его вольт-амперной характеристики и величиной балластного сопротивления. В свою очередь вольт-амперная характеристика разряда есть функция состава газовой фазы. В то же время и момент нового зажигания разряда зависит (при заданных геометрии разрядного промежутка, материале электродов и суммарном давлении газа) от химического состава газовой атмосферы. Определим характер возникающих в такой системе релаксационных колебаний, предполагая, что инициируемые плазмохимические изменения монотонны и воспроизводимы.

Рассмотрим электрическую цепь, включающую газоразрядный реактор, источник эдс ε и балластное сопротивление ρ . Катодное падение потенциала ν предполагаем постоянным (нормальный тлеющий разряд). Падение потенциала в положительном столбе u (произведение напряженности поля

в плазме на длину положительного столба) рассматривается как функция химического состава газовой фазы в плазме, характеризуемого степенью химического превращения газа в плазме α . Начальный ток разряда (до начала химических превращений) равен I_0 . Пусть химические превращения, инициируемые плазмой, приводят к появлению в газовой фазе продуктов более электроотрицательных, чем исходный плазмообразующий газ, как это имеет место в случае воздушной плазмы, контактирующей с политетрафторэтиленом. Тогда накопление продуктов реакции (увеличение α) будет приводить к росту поля в плазме, то есть к увеличению эффективного сопротивления реактора и уменьшению тока разряда. Это выразится в деформации вольт-амперной характеристики разряда и в конце концов – к потере его устойчивости (нет точки пересечения вольт-амперной характеристики с нагрузочной прямой, ток разряда $I \rightarrow 0$). После погасания разряда степень превращения газа начнет экспоненциально уменьшаться с характерным временем, равным времени контакта газа с плазмой τ . При достижении нижнего критического значения степени превращения α_{\min} напряжение зажигания разряда становится равным эдс источника, зажигается разряд с током $I \sim I_0$. Далее процесс повторяется.

В процессе горения разряда «первой» меняется степень химического превращения газовой фазы α . Если определить степень превращения как долю молекул исходного плазмообразующего газа, замещенных на молекулы продуктов при постоянном суммарном давлении, то предельная величина степени превращения будет равна единице, а ее временное изменение при постоянном токе может быть описано очевидным соотношением

$$\alpha = 1 - \exp(-t / T_{chem}). \quad (1.1)$$

Здесь T_{chem} – характерное время химического превращения.

Поскольку в ходе процесса разрядный ток меняется, целесообразно учесть его влияние на скорость изменения степени превращения. В простейшем случае скорость превращения пропорциональна току разряда. Тогда выражение (1.1) целесообразно заменить функцией прошедшего в системе количества электричества It :

$$\alpha = 1 - \exp(-It / Q_{chem}). \quad (1.2)$$

Здесь Q_{chem} – эквивалентное T_{chem} количество электричества.

Падение потенциала в положительном столбе u – функция степени химического превращения α . В простейшем случае эту функцию можно аппроксимировать следующим линейным соотношением:

$$u = u_0 + k\alpha. \quad (1.3)$$

При этих условиях закон Ома для полной цепи может быть записан в виде

$$\varepsilon = v + u_0 + k\alpha + I\rho. \quad (1.4)$$

Таким образом, для тока в цепи имеем (в диапазоне от I до I')

$$I = \frac{\varepsilon - v - u_0 - k\alpha}{\rho}. \quad (1.5)$$

Обозначим $\frac{\varepsilon - v - u_0}{\rho} = a$; $\frac{k}{\rho} = b$; тогда, учитывая (2), (5) можно переписать в виде

$$I = a - b[1 - \exp(-It / Q_{chem})]. \quad (1.6)$$

Выражение (1.6) описывает ток, уменьшающийся во времени. При достижении критического значения тока I_{cr} (тока погасания разряда) разряд гаснет и ток скачком падает до нуля. Начиная с этого момента плазмолиз прекращается и степень химического превращения начинает экспоненциально спадать, начиная с α_{cr} , соответствующего I_{cr} :

$$\alpha = \alpha_{cr} \exp(-t/\tau) \quad (1.7)$$

При достижении величиной степени химического превращения нижней критической величины α_{low} происходит пробой и вновь устанавливается квазистационарный разряд с током $I \sim I_0$. Устанавливающийся после пробоя ток I может быть немного меньше начального тока разряда в исходном плазмообразующем газе $I_0 = a = (\varepsilon - \nu - u_0)/\rho$, поскольку величина α_{low} не равна нулю.

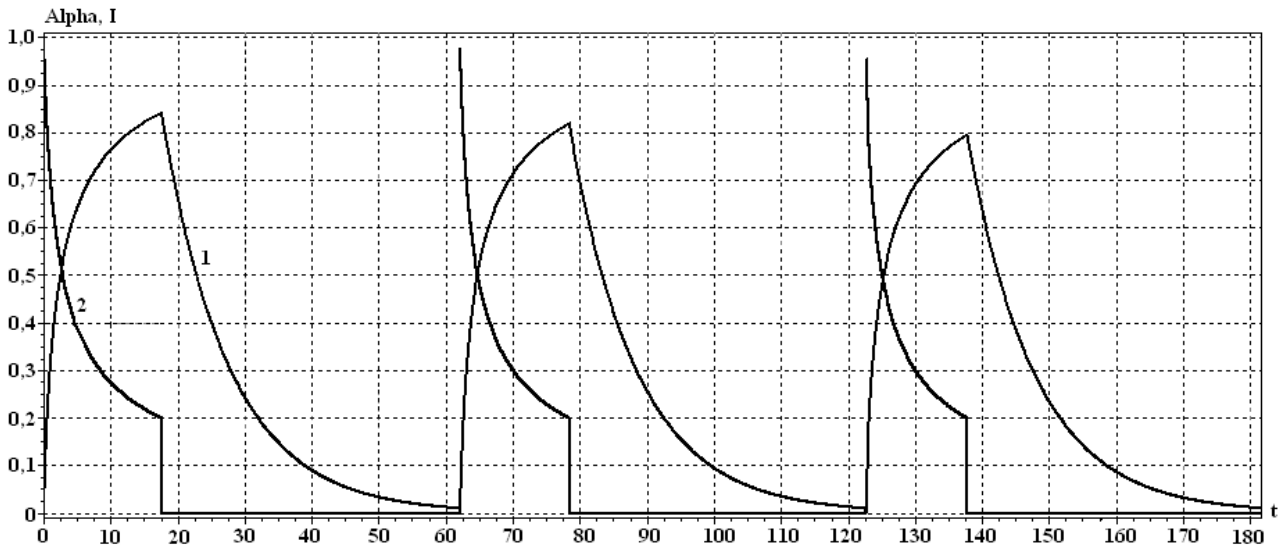


Рис. 9. Модель химических релаксационных колебаний. $I_0 = a = 1$; $b = 0,95$; $I_{cr} = 0,2$; $Q_{chem} = 1,9$; $\tau = 10$; $\alpha_{low} = 0,01$. 1 – $\alpha(t)$, 2 – $I(t)$

Результаты расчетов по этой модели с использованием в качестве исходных параметров безразмерных близких к единице величин приведены на рис. 9 и показали следующее.

1. В рассматриваемой модели время импульса тока определяется характерным временем химических превращений, а пауза – временем контакта газа с плазмой.

2. Форма импульсов колебаний, близкая к наблюдаемой экспериментально в рамках рассматриваемой модели, может иметь место лишь при условии, что ток погасания не очень далек от исходного стационарного тока горения разряда, а характерное время инициируемой плазмой превращений близко к времени контакта газа с плазмой. Как показывают экспериментальные данные, ток погасания действительно становится близким к стационарному току в области очень малых токов разряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутенов А.М., Максимов А.И. Динамическое поведение химически реагирующей плазмы пониженного давления. Теоретические основы химической технологии. 1998. Т. 32. № 4. С. 1–11.

Поступила 29.11.05

Summary

It was shown that the plasma stimulated chemical reactions result in relaxation oscillations of the glow discharge current. The computer model of such oscillations is described. The calculated period of the relaxation oscillations depends on the characteristic time of the chemical interactions.