

О СОВМЕСТНОМ ВЛИЯНИИ ПРИМЕСЕЙ ПАРОВ ВОДЫ, КАЛИЯ И ФТОРА НА ЭЛЕКТРОННУЮ КОНЦЕНТРАЦИЮ ПЛАЗМЫ ВОЗДУХА

Пилюгин Н.Н., Кузьменко В.В., Рудный Е.Б.

АННОТАЦИЯ

Представлены результаты расчетов равновесного состава следующих химических систем: 1) воздух + пары воды, 2) воздух + щелочный металл (калий) + электрофильный агент (фтор), 3) воздух + калий) + фтор + пары воды, для условий баллистических экспериментов в области задней критической точки за телом ($2000 \text{ K} \leq T \leq 5000 \text{ K}$, $0.01 \leq p \leq 1 \text{ атм}$) при концентрации примесей в воздухе до 0.5 мольных долей. Выбор таких вариантов для расчета дал возможность исследовать комбинированное и отдельное влияние отдельных компонентов на электронную концентрацию.

Установлено, что при совместном вдуве воды и фторсодержащих электрофильных веществ получается не сложение эффектов понижения (по сравнению с чистым воздухом) концентрации электронов, а их взаимная компенсация. Этим объясняется неудача экспериментов, когда при совместном вдуве воды и SF_6 не было обнаружено снижения концентрации электронов, N_e .

ВВЕДЕНИЕ

При создании плазмодинамических установок и МГД- генераторов, разработке газодинамических лазеров и теплозащиты космических аппаратов необходимо знать термодинамические свойства и состав низкотемпературной плазмы. Одна из проблем, где особенно важен расчет состава плазмы, связана с нарушением радиосвязи с космическими аппаратами, входящими в атмосферу [1]. При движении по траектории входа космические аппараты обычно окужены плазменным слоем, который образуется в результате процессов ионизации воздуха и химических соединений, уносимых с поверхности теплозащитного покрытия. Для снижения влияния плазменного слоя на распространение электромагнитной волны, антенны радиосвязи обычно располагают в кормовой или донной областях аппарата. Величина затухания и отражения электромагнитной волны, падающей на плазменный слой, определяется концентрацией электронов в области расположения радиоантенн [1].

При наличии в теплозащитном материале аппарата легкоионизируемых примесей (главным образом щелочных металлов, натрия и калия) может происходить унос вещества и заметное повышение электронной концентрации за счет ионизации щелочного металла в окрестности тела и следе за ним. Поэтому при расчете влияния продуктов уноса массы на процессы ионизации в следе основное внимание ранее уделялось [2, 3] реакциям ионизации и деионизации натрия. Даже несмотря на то, что основная часть корпуса возвращаемого летательного аппарата по программе RAM-C имела теплозащиту из тефлона, реакции с продуктами тефлона в [3] не рассматривались. Это привело к заметному расхождению между расчетами электронной концентрации и показаниями радиоантенн в летных экспериментах [3]. Авторы [3] пытались уменьшить это расхождение путем "волевого" изменения констант скоростей рекомбинации Na^+ с электронами на порядок, но это не привело к улучшению согласования с экспериментом.

Следует отметить, что кинетика ионизации щелочных металлов может измениться в присутствии других продуктов уноса массы (водородсодержащих компонентов), поскольку в этом случае возможен другой механизм ионизации щелочных металлов, который может оказаться более быстрым, чем ионизации в процессе столкновений.

В настоящее время известно несколько способов борьбы с нарушением радиосвязи. Во-первых, можно понизить температуру плазмы за счет введения веществ с большой теплоемкостью, например, воды [1, 4, 5]. В [5] проведены расчеты равновесного состава воздуха с присадкой воды, которая подавалась как охладитель в донную область. Установлено, что температура смеси воздуха и воды по окончании релаксационных процессов может быть снижена на величину около 1000 К, что понижает концентрацию электронов N_e примерно на порядок.

Другим методом понижения N_e (при постоянной температуре плазмы) служит инжекция электрофильных веществ [5-8]. Атомы и молекулы электрофильных веществ легко присоединяют свободные электроны и образуют отрицательные ионы, в результате чего снижается плазменная частота [1]. Для эффективного захвата необходимо не только высокое сродство к электрону, но и большая константа скорости (или поперечное сечение) процесса.

Раньше в качестве электрофильного вещества использовали гексафторид серы SF_6 [1, 4, 5], который имеет большое поперечное сечение захвата. Однако, недостаток его в том, что при высоких температурах стабильность иона SF_6^- резко уменьшается. Поэтому возникает

необходимость поиска веществ, имеющих хорошие акцепторные характеристики при высоких температурах. Согласно обзору [4], в литературе рассматривались CCl_4 , VBr_3 , фреон, ацетон и др.

Подробные расчеты влияния добавок CCl_4 , H_2O и SF_6 на снижение концентрации электронов и температуры в донной области летательного аппарата были проделаны в [5]. Аналогичные исследования при вдуве легких и экологически более безопасных газов H_2 и NH_3 были выполнены в [6]. В работе [7] представлены результаты расчета состава воздушной плазмы с продуктами уноса тефлона C_2F_4 . Было установлено, что концентрация электронов значительно падает при температурах до 3000 К и возрастает с увеличением температуры, давления и массовой доли тефлона.

В [8] установлено, что присутствие углерода в количестве не более 5% практически не влияет на понижение концентрации электронов примесями молибдена и вольфрама в воздухе. С другой стороны, присутствие водорода в количестве несколько процентов приводит к снижению N_e за счет образования устойчивых ионов HMO_4^- ($M = \text{Mo}, \text{W}$).

Расчеты [5-8] убедительно показали, что недостаточно анализировать только одну кинетику системы щелочной металл + воздух, необходимо учитывать взаимодействие щелочных металлов также с продуктами уноса массы и, главным образом, водородом.

Летные испытания в рамках американской программы "Treilblyser II" позволили получить данные по влиянию на N_e вдува фреона [9]. Фреон действует не как охладитель плазмы, а как электрофильное вещество, захватывающее электроны. Результаты [9] показывают, что в присутствии фреона плотность электронов в плазме на порядок меньше плотности положительных ионов. Это доказывает, что имел место захват электронов тяжелыми частицами (если бы фреон только охлаждал плазму, то концентрации электронов и положительных ионов изменялись бы симбатно).

В работе [10] установлено, что фреон примерно на порядок сильнее снижает концентрацию электронов в воздухе, чем вода при их одинаковом расходе.

В выполненных ранее работах исследованы отдельно влияние воды и акцепторов электронов. Казалось бы естественным совместить эти способы снижения концентрации электронов: введение воды может снизить температуру плазмы, а электрофильное вещество, содержащее галогены, эффективно захватить свободные электроны. Однако специальные

эксперименты, в которых использовались совместно галогены (или SF_6), как электрофильные вещества, и вода, как охладитель, не показали ожидаемого снижения концентрации электронов.

В данной работе проведены расчеты равновесного состава воздушной плазмы с добавками воды, щелочного металла и фтора при постоянной температуре. Основная цель работы заключается в понимании химических процессов, влияющих на концентрацию электронов. Под этим мы подразумеваем идентификацию молекул, образование которых наиболее сильно влияет на концентрацию электронов, и тем самым, на плазменную частоту. Отметим, что наши расчеты не позволяют оценить эффект охлаждения плазмы непосредственно, однако с их помощью можно предсказать, насколько понизится концентрация электронов при понижении температуры плазмы на заданную величину.

Расчеты равновесного состава разделены на три группы: 1) смесь воздуха с водой, 2) смесь воздушной плазмы с добавками щелочного металла и фтора, 3) смесь воздушной плазмы с добавками воды, щелочного металла и фтора. Добавление щелочного металла моделирует примеси, которые всегда присутствуют в обшивке летательного аппарата и повышают концентрацию электронов по сравнению с чистым воздухом [1 - 5]. Добавка фтора моделирует влияние фторсодержащих электрофильных веществ.

МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет равновесного состава смеси производился по программе VCS [11] в приближении идеально ассоциированного газа, когда общая энергия Гиббса смеси записывается как

$$G = \sum n_i [\mu_i^0 + RT \ln (P_i / P^0)]$$

где n_i - количество молей данного вещества, μ_i^0 - стандартный химический потенциал, P_i - парциальное давление, P^0 - стандартное давление (101325 Па).

В ходе расчета минимизируется энергия Гиббса системы G при условиях постоянства температуры, общего давления и элементного состава смеси. Более подробно метод расчета описан в [7, 8, 11]. Значения стандартных химических потенциалов взяты из справочника [12].

В воздушной плазме с добавками воды, калия и фтора могут присутствовать 92 соединения. Это нейтральные молекулы H_2 , O_2 , O_3 , H , O , OH , HO_2 , H_2O , F_2 , F , F_2O , HF , H_2F_2 , H_3F_3 , H_4F_4 , H_5F_5 , H_6F_6 , H_7F_7 , HO_2F , FO , N , NO , NO_2 , N_2 , N_3 , N_2O , NH , NH_2 , HN_3 , NH_2F , NHF , NHF_2 , NH_3 , N_2H_2 , N_2H_4 , HN_3 , HNO , HNO_2 , HNO_3 , NH_2OH , NH_2NO_2 , NF , NF_2 , NF_3 , N_2F_2 , N_2F_4 , FNO , FNO_2 , FNO_3 , F_3NO , K , K_2 , KF , KH , K_2F_2 , KO , K_2O_2 , K_2O , KNO_2 , KNO_3 , $K_2O_2H_2$;

положительные ионы O^+ , O_2^+ , H_2^+ , N^+ , N_2^+ , NO^+ , H_3^+ , H^+ , NO_2^+ , NH^+ , NH_4^+ , H_2O^+ , K^+ , K_2O^+ , K_2^+ , H_3O^+ , OH^+ , N_2O^+ ; отрицательные ионы F^- , O^- , NO_3^- , NO_2^- , H^- , O_2^- , OH^- , HO_2^- ; и электрон e .

В результате расчета равновесного состава получены молярные доли соединений $x_i = n_i / \sum_i n_i$, равновесные парциальные давления $P_i = x_i P$ и равновесные концентрации компонентов $N_i = P_i / kT$, k - постоянная Больцмана.

При работе с программой VCS исходный состав задается в терминах количества молей начальных веществ n_i^0 (в нашем случае электрон, кислород, азот, вода, калий и фтор). Состав воздуха во всех случаях задавался как $n_{N_2}^0 = 0.78$ молей, $n_{O_2}^0 = 0.22$ молей, $n_e^0 = 0$, количества молей остальных элементов варьировалось. Рассчитываемый равновесный состав зависит только от отношения между числами молей элементов, а не от их абсолютного количества. Поэтому все представленные графики построены в терминах молярных концентраций исходных веществ $x_i^0 = n_i^0 / \sum_i n_i^0$. Например, исходная молярная концентрация воды в первом расчете определялась по следующему соотношению

$$x_{H_2O}^0 = n_{H_2O}^0 / (n_{O_2}^0 + n_{N_2}^0 + n_{H_2O}^0)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ниже приведены результаты расчетов равновесного состава плазмы при параметрах, типичных для донной области аппарата [4-8].

На первом этапе расчетов рассмотрено влияние добавки воды на концентрацию электронов в воздушной плазме. Результаты расчетов при различных температурах, давлении и молярном исходном содержании воды представлены на рис. 1-3.

Результаты расчетов находятся в полном согласии с известным фактом, что основной причиной появления электронов в чистом воздухе является оксид азота



Реакция (1), как и последующие реакции за исключением реакции (2), записана с точки зрения химической термодинамики, что отражено использованием знака $=$ вместо \rightleftharpoons . Реакция не отражает действительный механизм ионизации, а показывает лишь суммарный результат всех процессов, ведущих к ионизации оксида азота.

Добавки воды при постоянной температуре практически никак не влияют на концентрацию электронов, поскольку концентрация NO полностью определяется концен-

трациями кислорода и азота, а последние мало зависят от добавок воды. Вода не влияет на химизм ионизационных процессов в чистом воздухе.

В работе [4] предполагалось, что реакции, связанные с диссоциацией воды, могут влиять на концентрацию атомарного азота, в результате чего локальное равновесие реакции



смещается. В этом случае рекомбинация электронов в газовой фазе определяется скоростью данной реакции, что и может приводит к снижению концентрации электронов. Однако, из рис. 1 видно, что концентрации NO^+ , N и O при добавлении воды меняются крайне незначительно, поэтому можно утверждать, что данный механизм влияния воды маловероятен.

На рис. 2 и 3 даны зависимости равновесной концентрации электронов от температуры при нескольких значениях давления и содержания воды. Отметим, что изменение концентрации электронов с давлением обусловлено не присутствием воды, а тем, что равновесие реакций диссоциации NO в газовой фазе зависит от общего давления.

На следующем этапе проводился расчет для системы $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-K-F}$ - воздух с добавками калия и фтора ($n_{\text{N}_2}^0 = 0.78$, $n_{\text{O}_2}^0 = 0.22$, $n_e^0 = 0$, $n_{\text{K}}^0 = 4 \cdot 10^{-5}$, $n_{\text{F}}^0 = 0.04$) при отсутствии воды. Как уже отмечалось, добавка щелочного металла моделировала легкоионизируемые примеси. Поскольку потенциал ионизации калия намного меньше потенциала ионизации оксида азота, то теперь концентрация электронов в основном определяется ионизацией атомов калия



Фтор играет роль электрофильного вещества. В результате процесса



концентрация электронов значительно уменьшается вплоть до температур в районе 3000 К. При $T \geq 3300$ понижения концентрации электронов не происходит.

Равновесный состав смеси, отражающий происходящие в плазме химические процессы, показан на рис. 4. Кривые соответствуют зависимости равновесных концентраций основных нейтральных (а) и заряженных (б) компонентов плазмы от температуры при постоянном давлении 0.01 атм.

На последнем этапе проведены расчеты равновесного состава в системе $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-K-F-H}_2\text{O}$ - воздух с добавками калия и фтора при наличии воды ($n_{\text{N}_2}^0 = 0.78$, $n_{\text{O}_2}^0 = 0.22$, $n_e^0 = 0$, $n_{\text{K}}^0 = 4 \cdot 10^{-5}$, $n_{\text{F}}^0 = 0.04$, $n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.0$, исходная мольная доля воды равна 0.5). Результаты изображены на рис. 5.

Сравнение рис. 4 и 5 показывает, что добавление воды заметно влияет на равновесный состав плазмы. Главный эффект с точки зрения ионизационных процессов - это существенное снижение концентрации атомов фтора за счет реакции



В результате процес (4), приводящий к уменьшению концентрации электронов, подавляется уже при температурах около 2000 К.

На рис. 6 построена зависимость равновесной концентрации электронов от температуры для трех систем при давлении 0.1 атм: 1) воздух с добавкой щелочного металла ($n_{N_2}^0 = 0.78$, $n_{O_2}^0 = 0.22$, $n_e^0 = 0$, $n_K^0 = 4 \cdot 10^{-5}$, максимально возможная концентрация электронов), 2) воздух с добавками щелочного металла и фтора ($n_{N_2}^0 = 0.78$, $n_{O_2}^0 = 0.22$, $n_e^0 = 0$, $n_K^0 = 4 \cdot 10^{-5}$, $n_F^0 = 0.04$, фтор как электрофильный агент заметно понижает концентрацию электронов при температурах ниже 3000 К), 3) воздух с добавками щелочного металла, фтора и воды ($n_{N_2}^0 = 0.78$, $n_{O_2}^0 = 0.22$, $n_e^0 = 0$, $n_K^0 = 4 \cdot 10^{-5}$, $n_F^0 = 0.04$, $n_{H_2O}^0 = 1.0$).

Если сопоставить зависимости концентрации электронов от температуры в случае фторо-воздушной плазмы с водой и без нее, то, как видно из рис. 6, введение воды при высоких температурах несколько уменьшает концентрации электронов, но зато при температурах ниже 3000 К приводит к значительному ее увеличению. Как уже отмечалось выше, это объясняется связыванием атомов фтора во фтористоводородную кислоту. Следовательно, направление воздействия воды на содержание электронов в системе противоположно влиянию фторсодержащих компонентов, и эти эффекты в реальных ситуациях могут компенсировать друг друга. Видно, что этим объясняется неудача экспериментов, когда при совместном воздействии воды и SF_6 не было обнаружено снижения концентрации электронов.

ВЫВОДЫ

Добавка воды в чистый воздух при постоянной температуре практически не влияет на равновесную концентрацию электронов в широком интервале температур и давлений. Это означает, что единственно возможный механизм влияния воды на концентрацию электронов связан с охлаждением плазмы.

Обнаружено, что добавка фтора ($n_F^0 = 0.04$) при постоянной температуре существенно снижает концентрацию электронов в воздушной плазме с добавками щелочных металлов при температурах ниже 3500 К.

Добавление воды к системе, содержащей электрофильные фторсодержащие вещества приводит к связыванию свободных атомов фтора во фтористоводородную кислоту и, как результат, к заметному уменьшению эффективности таких веществ с точки зрения подавления электронной концентрации.

Таким образом, вода может понизить концентрацию электронов за счет понижения температуры плазмы, фторсодержащие электрофильные вещества могут понизить концентрацию электронов за счет образования устойчивых отрицательных ионов. Однако, при совместном использовании воды и фторсодержащих электрофильных веществ следует ожидать не сложения эффектов понижения концентрации электронов, а их компенсации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рейбек Дж., Черчил Р. Современное состояние проблемы связи при входе в атмосферу. // ВРТ, 1972, N9, С. 3-16, N 10, С. 13-26.
2. Landan W.T., Cresswell J.D., Browne W.D. Effects of Ablation Products on Ionization in Hypersonic Wakes. // AIAA J., 1965, V. 3, N 12 (Русский перевод: Ракет. техн. косм., 1965, N 12, С. 46-56).
3. Schexnauder C.J., Evans J.S. Influence of ablation impurities on blunt body re-entry ionization. // AIAA J., 1974, V. 12, N 6, P. 705-811 (Русский перевод: сб. Астронавтика и ракетодинамика, 1975, N 46, С. 16-25).
4. Неравновесная ионизация при движении гиперзвуковых летательных аппаратов. // Обзор ОНТИ ЦАГИ, 1977, N 527, 112 с.
5. Глушко А.И., Пилюгин Н.Н., Тарутин В.М. О влиянии присадок, обладающих акцепторными свойствами, на снижение концентрации электронов в воздушной плазме. // ТВТ, 1995, Т. 33, N 2, С. 210-217.
6. Глушко А.И., Пилюгин Н.Н., Тарутин В.М. Влияние присадок NH_3 , H_2 на снижение концентрации N_e в воздушной плазме. // ТВТ, 1996, Т. 34, N 4.
7. Пилюгин Н.Н., Рудный Е.Б. Расчет равновесного состава воздушной плазмы с продуктами уноса тефлона для условий баллистических экспериментов. // ТВТ, 1995, Т. 33, N 4, С. 532-538.
8. Пилюгин Н.Н., Рудный Е.Б. Влияние примесей уносимого материала на электронную концентрацию плазмы воздуха. // ТВТ, 1996, Т. 34, N 3, С. 355-364.

9. Hayes D.T. et al. In Flight Electrostatic Probe Measurements of the Effect of Chemical Injection of the Properties of the Re-entry Flow Field. // AIAA Paper, 1973, N 73-692, 10 pp.
10. Schroeder L.C., Swift C.T., Aray N.D. and Beck E.B. Material Injection Alleviation and Plasma Diagnostic Measurements during the RAM C-III Flight. // AIAA Paper, 1972, N 72-690, 9 pp.
11. Smith W.R., Missen R.L. Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms., 1982, Wiley & Sons Inc., 364 p.
12. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. под ред. Глушко В.П., М., Наука, 1978-83 г.

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Зависимость концентрации соединений в системе $N_2-O_2-H_2O$ от исходной мольной доли воды при температуре 3500 К и давлении 0.01 атм.

Рис. 2. Концентрация электронов в системе $N_2-O_2-H_2O$ при различном содержании воды ($p=0.01$ атм.).

Рис.3. Концентрация электронов в системе $N_2-O_2-H_2O$ при различном общем давлении смеси [$x^0(H_2O) = 0.1$].

Рис. 4. Концентрации нейтральных (а) и заряженных (б) компонентов в системе N_2-O_2-K-F ($n_{N_2}^0 = 0.78$, $n_{O_2}^0 = 0.22$, $n_e^0 = 0$, $n_K^0 = 4 \cdot 10^{-5}$, $n_F^0 = 0.04$) при давлении 0.1 атм.

Рис. 5. Концентрации нейтральных (а) и заряженных (б) компонентов в системе $N_2-O_2-K-F-H_2O$ ($n_{N_2}^0 = 0.78$, $n_{O_2}^0 = 0.22$, $n_e^0 = 0$, $n_K^0 = 4 \cdot 10^{-5}$, $n_F^0 = 0.04$, $n_{H_2O}^0 = 1.0$) и давлении 0.1 атм.

Рис. 6. Концентрация электронов в системах N_2-O_2-K , N_2-O_2-K-F и $N_2-O_2-K-F-H_2O$ при давлении 0.1 атм.

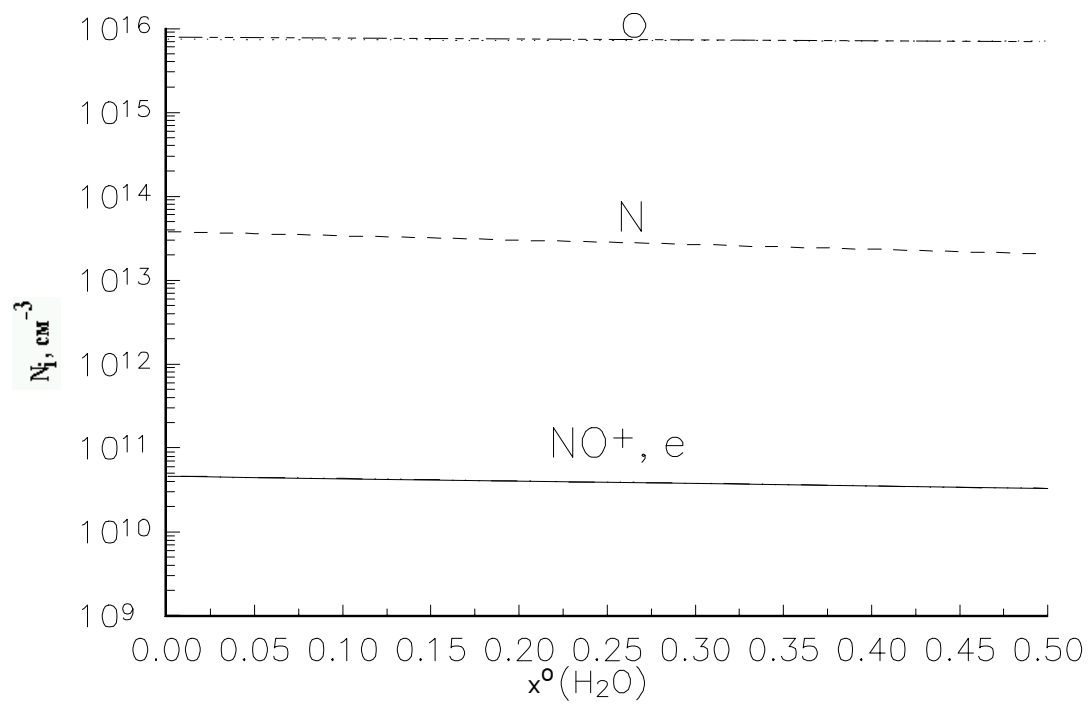


Рис. 1.

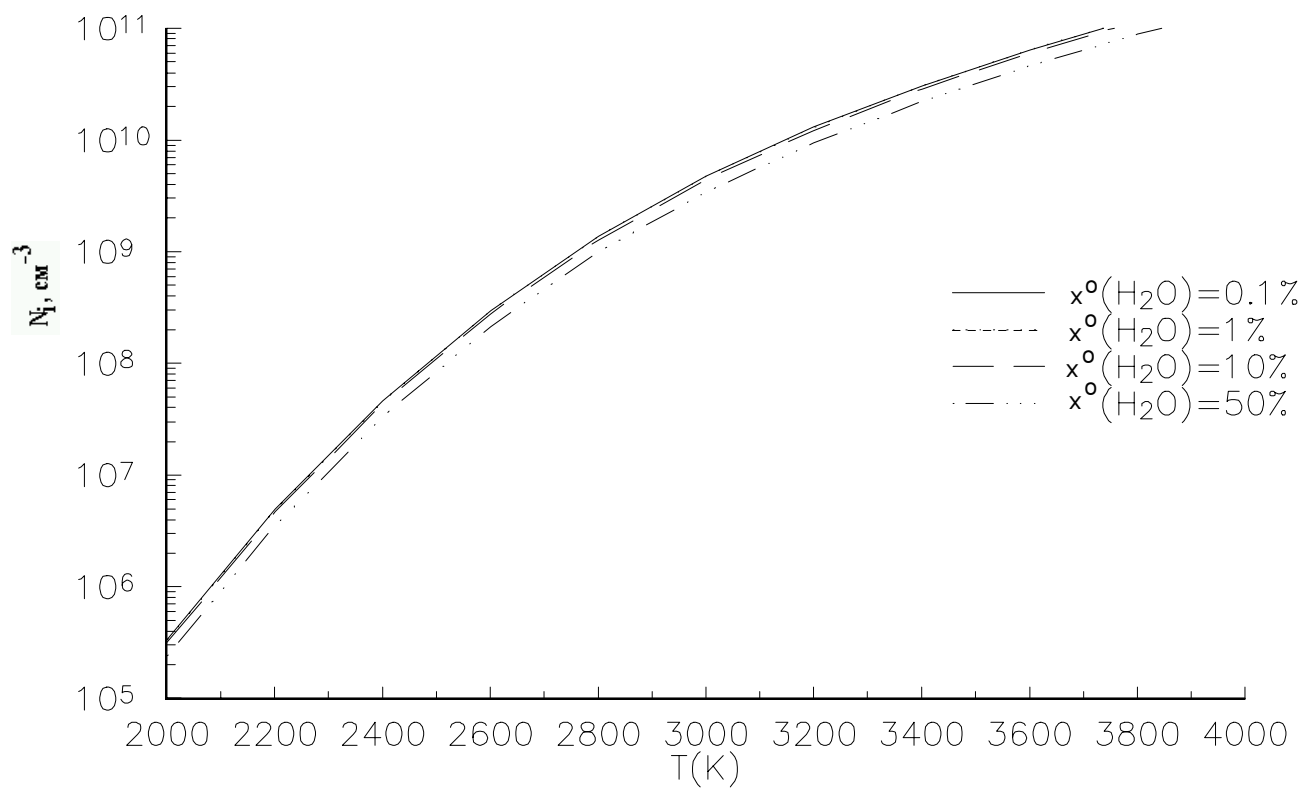


Рис. 2.

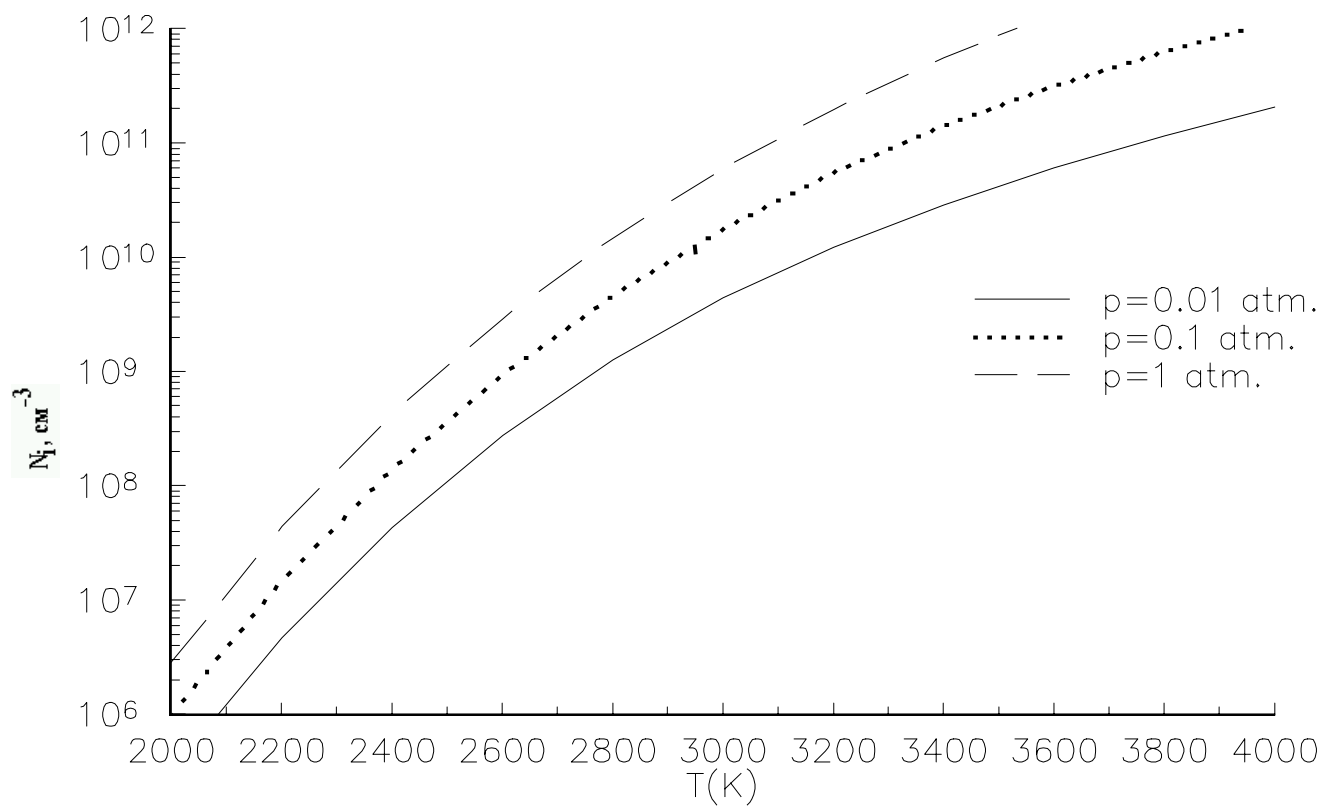


Рис. 3.

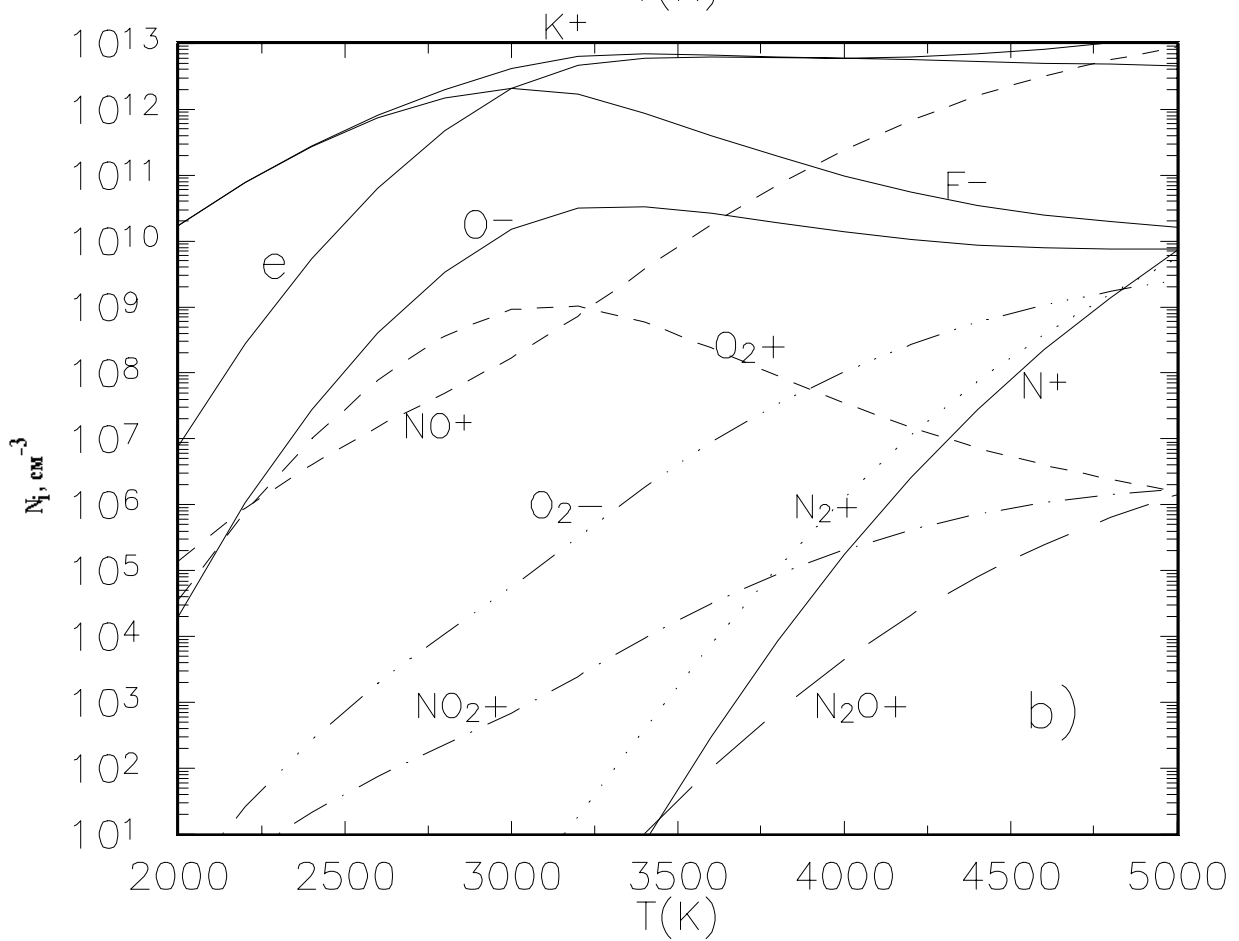
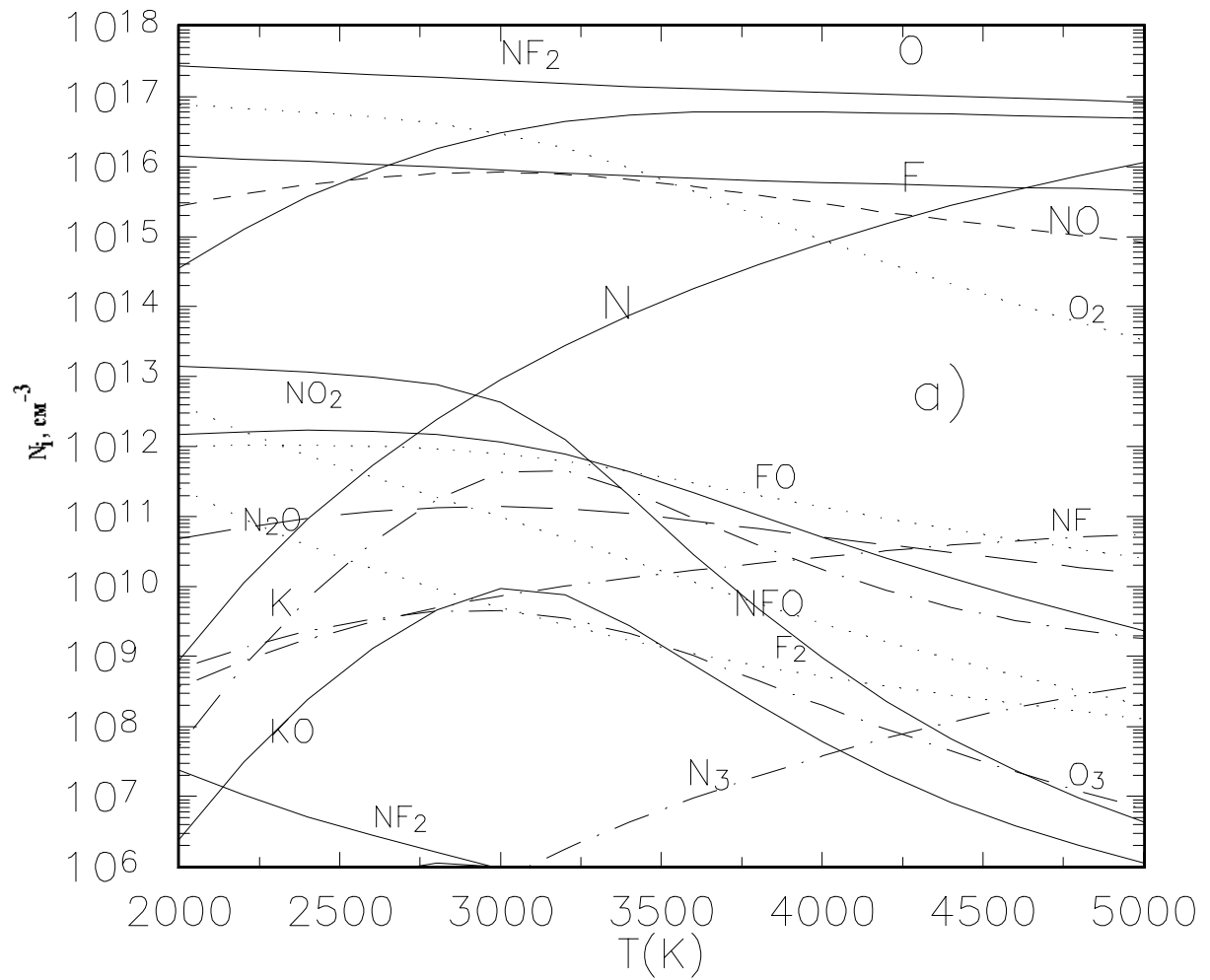


Рис. 4.

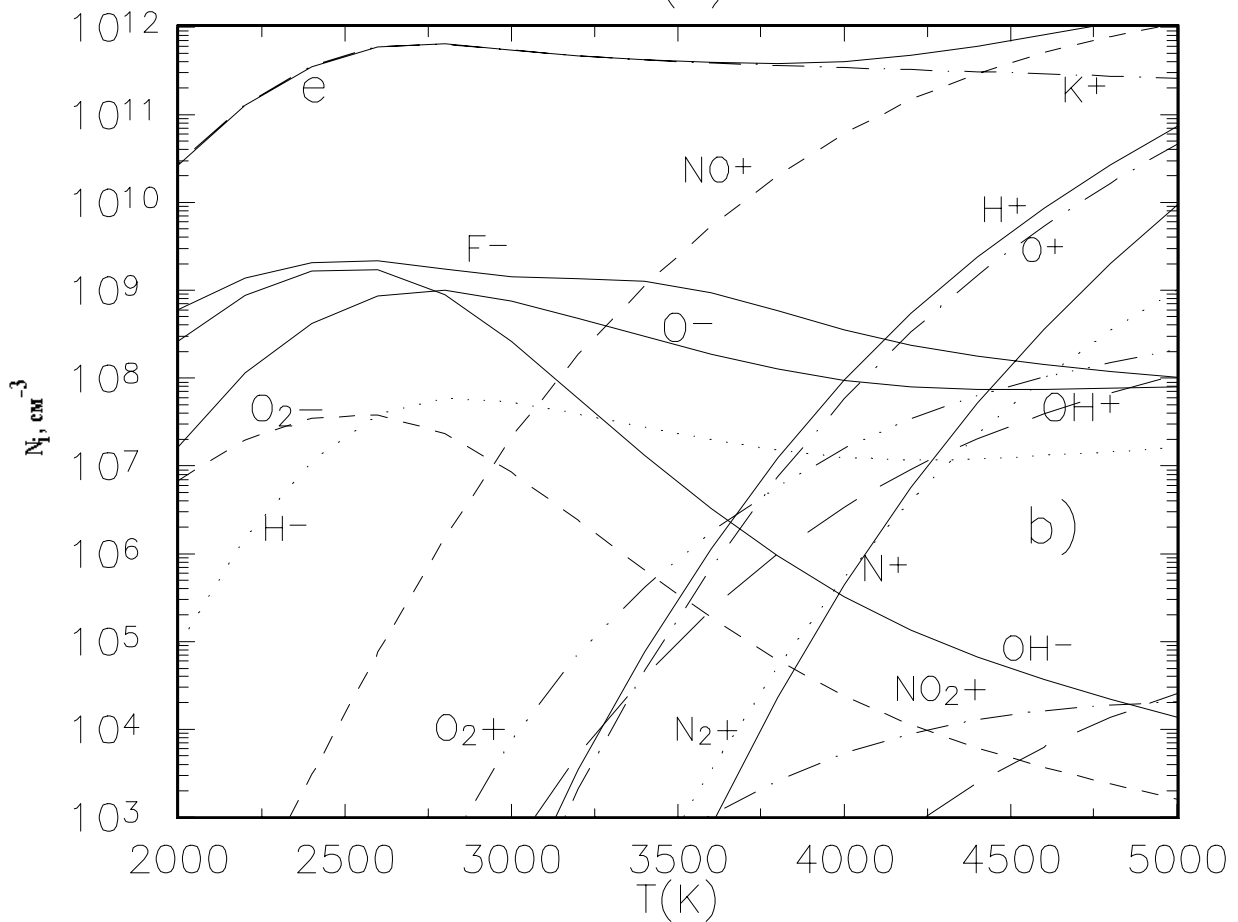
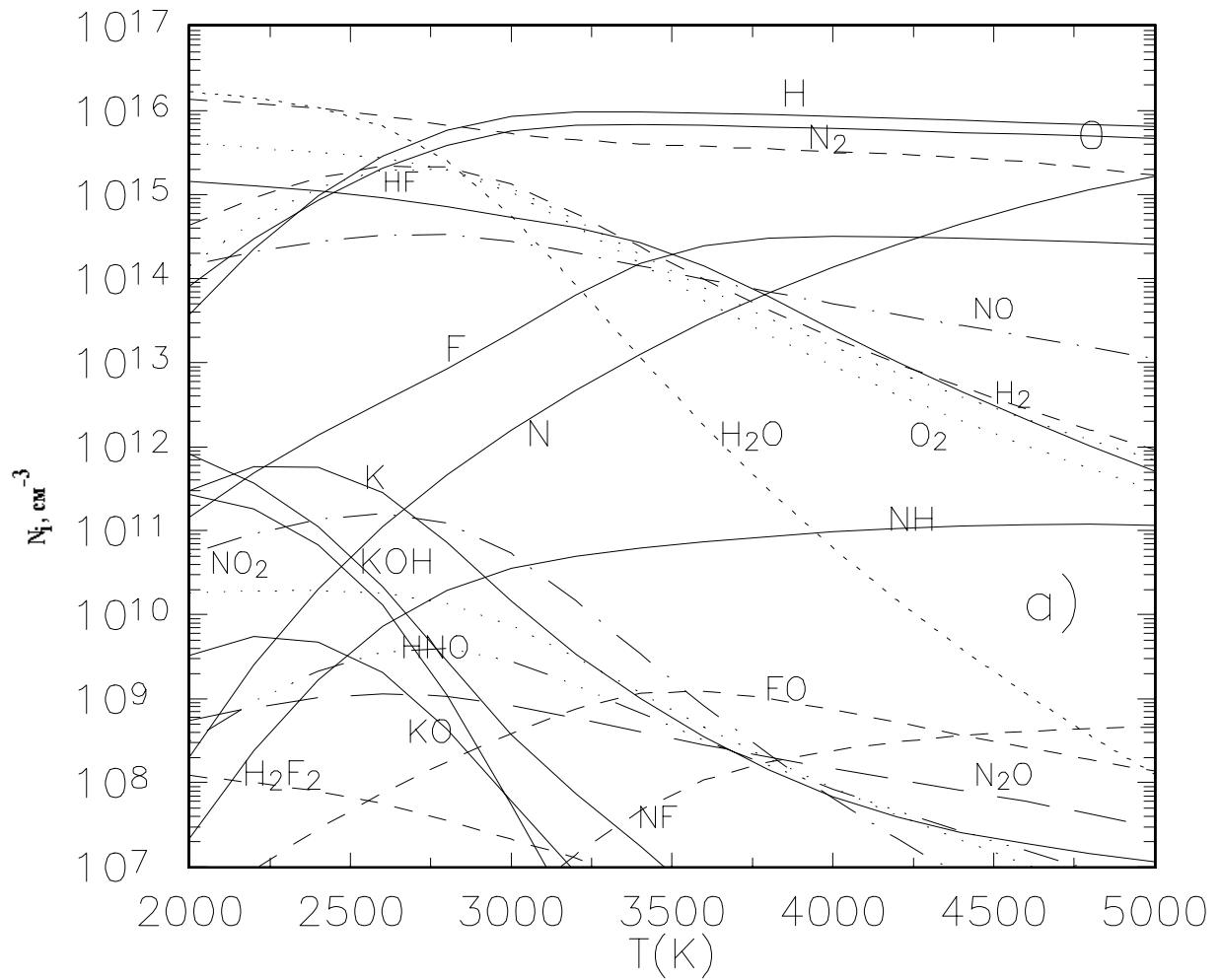


Рис. 5.

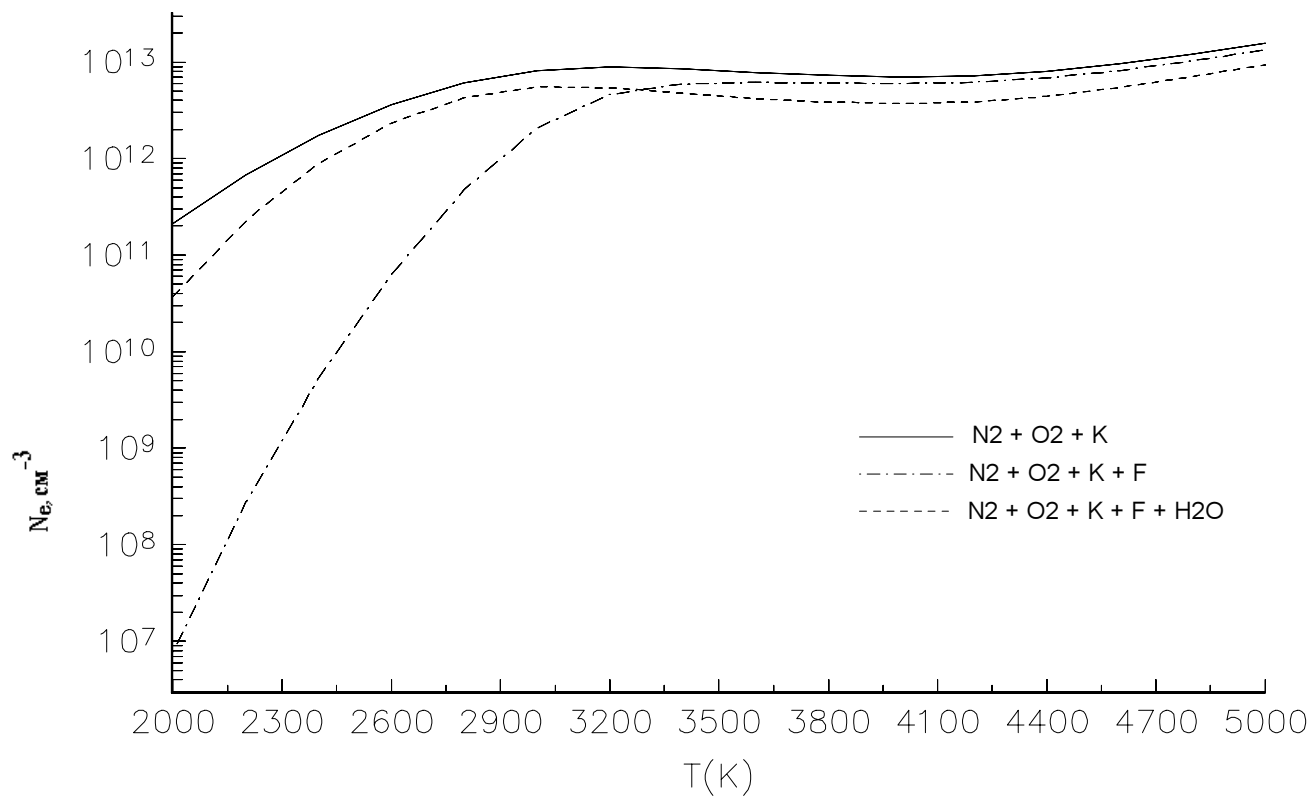


Рис. 6.