

## ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ С ПОМОЩЬЮ ВЗРЫВНОГО ИСТОЧНИКА ПЛАЗМЫ

А. Е. Войтенко, В. И. Курко

(Новосибирск)

В настоящей работе описаны физические и технические основы использования взрыва в новой области его применения — взрывоплазменном химическом синтезе. В отличие от обычного взрывного синтеза при сжатии в металлической ампуле смеси порошков реагентов для обсуждаемого метода характерен другой комплекс определяющих условий, в частности существенно более высокая температура  $\sim 10^4\text{K}$ , испарение реагентов и синтез в газовой фазе. Ниже описывается устройство, разработанное для взрывоплазменного химического синтеза, и приведены результаты экспериментов с ним.

Экспериментальное устройство состоит из двух основных частей: источника плазмы и химического реактора. В качестве источника плазмы использовался взрывной плазменный компрессор [1—3]. С помощью подобных компрессоров получена плазма с температурой до  $1,2 \cdot 10^5\text{K}$  [4] и давлением до  $6 \cdot 10^5\text{ атм}$  [1, 3]. Для плазмохимии столь высокие температуры не требуются, а сохранение образцов при импульсных давлениях сотни тысяч атмосфер встречает большие трудности, поэтому при проведении экспериментов температура была ограничена значением  $(1-2) \cdot 10^4\text{K}$ , а давление не превышало  $2 \cdot 10^4\text{ атм}$ .

На рис. 1 приведена схема устройства. Электродетонатор 1 инициирует генератор плоской детонационной волны 2, а металлическая пластина 3 метается продуктами взрыва и сжимает рабочее вещество (пенополистирол ( $\text{C}_8\text{H}_8$ ) или вата) 4 в камере сжатия 5. При ударном сжатии рабочее вещество нагревается, испаряется и, превратившись в плазму, поступает по каналу 6 в стальной реактор 9. В полости 7 находятся реагенты в виде порошка 8. Под действием плазмы порошки реагентов испаряются, а затем атомы реагируют между собой в газовой фазе. После охлаждения происходит осаждение из газовой фазы конденсированного продукта реакции. В опытах подобраны такие условия, что после прохождения плазмы в полость 7 канал 6 захлопывался, обеспечивая тем самым сохранность продуктов реакции. Внешняя стальная оболочка 10 предотвращала разрушение реактора под действием высокого давления плазмы.

Основные характеристики плазмы, образующейся в использованном компрессоре, таковы: масса 0,6—1 г, полная энергия плазменного сгустка  $40 \div 80\text{ кДж}$  [2], удельная энергия до  $80\text{ кДж/г}$ , скорость вылета из сопла  $10-20\text{ км/с}$ . Объем полости использовавшегося экспериментального реактора —  $10 \div 15\text{ см}^3$ , вес исходных порошков реагентов — до 10 г. Имеется возможность перехода к устройствам большего масштаба.

После опыта реактор разрезался. Содержимое полости и внутренняя поверхность стенок подвергались рентгеноструктурному анализу, рентгеноспектральному локальному анализу с помощью микроанализатора IXA-3A, металлографическому исследованию микрошлифов, измерению микротвердости.

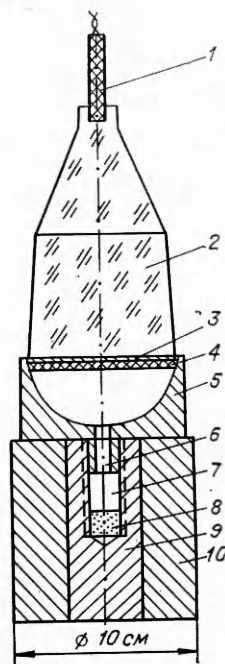


Рис. 1.

Реагенты	Продукты в порошке и застывших каплях	Продукты на стальной стенке
Fe+C	Fe <sub>3</sub> C	Fe <sub>3</sub> C
W+C	WC, W <sub>2</sub> C, Fe <sub>3</sub> C*	»
Ti+C	TiC, Fe <sub>3</sub> C*	»
B+C	B <sub>4</sub> C, C, B	FeB
Si+C	SiC, C, Si	FeSi, Fe <sub>3</sub> C
BN	FeB*, Fe <sub>3</sub> N, BN	FeB, Fe <sub>3</sub> N

\* Соединения, образовавшиеся в результате испарения стальной стенки реактора.

Для плазмохимии, по-видимому, наибольший интерес представляет получение тугоплавких и твердых материалов. Ввиду этого с помощью описываемого устройства прежде всего были проведены химические реакции по получению карбидов, нитридов и боридов. Все эти соединения отличаются тугоплавкостью и имеют высокую твердость.

Результаты некоторых экспериментов приведены в таблице, где указаны исходные реагенты и продукты реакции, образовавшиеся в полости реактора или на его стенке. На рис. 2 приведены результаты исследования исходного содержимого реактора и продукта для одного из опытов с порошками W и C ( $\theta$  — угол дифракции,  $I$  — относительная визуальная интенсивность линий). Проведенные опыты показали возможность синтеза различных соединений. Состав конечных продуктов зависит от того, какие реагенты взяты в качестве исходных, а также от их соотношения. Так, в опытах с порошками W и C в зависимости от состава смеси образовывались преимущественно W<sub>2</sub>C, либо WC.

Плазма, попадающая в реактор, содержит углерод, водород и компоненты воздуха, которые также могут вступать в химические соединения. В опытах замечено образование карбидов из углерода, поступившего из источника плазмы.

Со стенок реактора и источника плазмы поступают примеси железа. В опытах по получению боридов, нитридов и силицидов в конечных продуктах всегда присутствовали соединения Fe с B, N, Si соответственно, а в некоторых случаях — просто  $\alpha$ - и  $\gamma$ -железо.

На рис. 3 приведен микрошлиф стенки полости, в которой до опыта были порошок углерода и железа. На поверхности образовался белый слой I карбида железа Fe<sub>3</sub>C. При травлении теплым раствором пикрата натрия слой окрашивается в характерный для карбида железа светло-коричне-

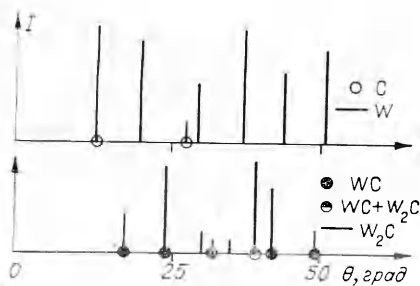


Рис. 2.

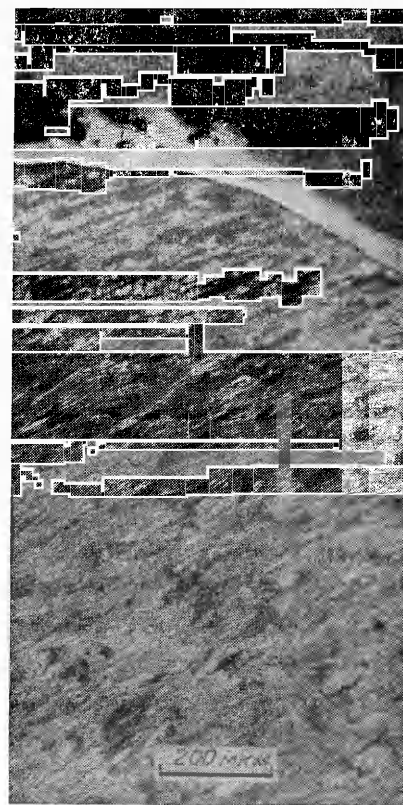


Рис. 3.

вый цвет. Под слоем карбида видны зоны термического влияния 2 и пластического течения 3 и исходный материал (сталь). Образование этих зон свидетельствует о высоких давлениях и температурах, возникающих в полости.

В работе [2] калориметрическим методом измерена полная энергия плазмы, которая для использованного взрывного плазменного компрессора  $E_0 = 80$  кДж при массе плазмы  $m_0 = 1$  г.

При заполнении плазмой состава (C+H) пустого реактора в нем устанавливаются давление  $p_0$  и температура  $T_0$ , оценивающиеся следующим образом:

$$\begin{aligned} p_0 &= (\gamma - 1) \cdot E_0 / V, \\ T_0 &= (\gamma - 1) \cdot E_0 / RM, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $M$  — число молей газа в реакторе;  $\gamma$  — показатель адиабаты (для плазмы  $\gamma \approx 1,2$  [5]). Для рассматриваемого случая  $p_0 = 1,6 \cdot 10^4$  атм,  $T_0 = 1,3 \cdot 10^4$  К, объем реактора  $V = 10$  см<sup>3</sup>.

Конвективный  $q_k$  и радиационный  $q_p$  тепловые потоки из плазмы на стенку оцениваются из уравнений

$$\begin{aligned} q &= St \rho U h, \\ q_p &= \sigma T_0^4, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $St = 10^{-3} \div 10^{-4}$  — число Стентона [6];  $\rho$ ,  $U$ ,  $h$  — плотность, скорость и удельная энтальпия плазмы;  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-12}$  Дж/(см<sup>2</sup>·с·К<sup>4</sup>) — постоянная Стефана — Больцмана. Для  $U = 10^6$  см/с,  $\rho = 0,1$  г/см<sup>3</sup>,  $h = 100$  кДж/г,  $T_0 = 1,3 \cdot 10^4$  К получаем  $q_k = 10^6 \div 10^7$  Дж/(см<sup>2</sup>·с),  $q_p = 1,6 \cdot 10^5$  Дж/(см<sup>2</sup>·с). При большей температуре теплообмен связан в основном с излучением; при уменьшении температуры он определяется обычной теплопроводностью.

Время существования высокой температуры в газе можно оценить по формуле

$$\tau = E_0 / q S_c, \quad (3)$$

где  $S_c$  — площадь стенки реактора. Для указанных условий  $\tau \approx 10^{-3}$  с. Если в реактор помещен порошок, то отношение полных потоков энергии в порошок и на стенку определяется отношением полной поверхности порошка  $S_p$  и стенки

$$S_p / S_c \approx m / r \rho L^2.$$

Здесь  $L$  — характерный размер полости,  $m$  — масса порошка,  $\rho$  и  $r$  — плотность и радиус частиц порошка. При  $L = 2$  см,  $m = 10$  г,  $\rho = 8$  г/см<sup>3</sup>,  $r = 10$  мкм получаем  $S_p / S_c \approx 10^2$ . При таком соотношении площадей практически вся энергия плазмы, естественно, передается испаряющемуся порошку. По той же причине охлаждением за счет теплоотвода в стенку в фазе испарения порошков можно пренебречь. Большая абсолютная величина тепловых потоков ( $\sim 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>) обеспечивает быстрое испарение порошков, помещенных в реактор [6].

Основные уравнения, описывающие изменение средних по объему концентраций газообразных реагентов  $n_1$ ,  $n_2$  и продукта реакции  $n_3$  для бимолекулярной реакции, в данном случае имеют вид

$$\begin{aligned} dn_1/dt &= (dn_1/dt)_{\text{исп}} - dn_3/dt, \\ dn_2/dt &= (dn_2/dt)_{\text{исп}} - dn_3/dt, \\ dn_3/dt &= \alpha n_1 n_2 - \beta n_3, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $t$  — время,  $(dn_i/dt)_{\text{исп}}$  — увеличение концентраций реагентов в газовой фазе за счет испарения конденсированной фазы;  $\alpha$  и  $\beta$  — константы скоростей реакций образования и термической диссоциации продукта, зависящие от температуры [7].

Процесс испарения жидких капель рассмотрен в работе [8], в соответствии с которой члены  $(dn_i/dt)_{исп}$  можно представить следующим образом:

$$(dn_i/dt)_{исп} = 2\pi N_i r_i D_i (\bar{n}_{0i} - n_i) (1 + \delta Re^{1/2} Sc^{1/3}), \quad (6)$$

где  $N_i$  — число частиц порошка в  $1 \text{ см}^3$ ;  $D_i$  — коэффициент диффузии;  $n_{0i}$  — концентрация насыщенного пара;  $Re$  и  $Sc$  — числа Рейнольдса и Шмидта;  $\delta \approx 0,5$ . Концентрация насыщенного пара над поверхностью расплава может быть определена зависимостью [9]

$$n_{0i} \approx n_{*i} e^{-Q_i/kT_*}. \quad (7)$$

Здесь  $n_{*i}$  — количество атомов в единице объема конденсированной фазы,  $Q_i$  — теплота испарения в расчете на один атом,  $T_*$  — температура поверхности,  $k$  — постоянная Больцмана.

Нагрев частицы в условиях, когда ее температуру можно считать однородной, описывается уравнением

$$dT_*/dt = 3/2 \cdot \lambda / r^2 \rho_* c_* \cdot Nu \cdot (T - T_*), \quad (8)$$

где  $T_*$  и  $T$  — температура частицы и окружающего газа;  $\lambda$  — теплопроводность газа;  $c_*$  — удельная теплоемкость материала частицы;  $Nu$  — число Нусельта [6].

Баланс энергии в полости реактора без учета теплоотвода в стенки имеет вид

$$E_0 - E - E_* - (\omega_1 + 3/2kT)n_1V - (\omega_2 + 3/2kT)n_2V - (\omega_1 + \omega_2 + 5/2kT - H)n_3V = 0, \quad (9)$$

где  $E(t)$  и  $E_*(t)$  — внутренняя энергия плазмы и порошка;  $\omega_i$  — энергия сублимации реагентов в расчете на один атом;  $H$  — тепловой эффект реакции в расчете на одну молекулу продукта реакции.

Уравнения (5) — (9), записанные для обоих реагентов с добавлением функций  $\alpha(T)$  и  $\beta(T)$  [7], описывают процессы испарения и кинетику химической реакции в рассматриваемых условиях. Решения системы уравнений (5) — (9) может быть получено численным методом.

Характерные времена нагрева частиц порошка  $\tau_n$ , установления равновесного давления насыщенного пара в полости без учета химической реакции  $\tau_u$  и время химической реакции  $\tau_x$  можно оценить, переходя в уравнениях (9), (6), (5) к конечным разностям:

$$\begin{aligned} \tau_n &= \rho_* c_* r^2 / \lambda Nu, \\ \tau_u &= 1/2\pi r DN (1 + \delta Re^{1/2} Sc^{1/3}), \\ \tau_x &= n_{30} / \alpha n_{10} n_{20}. \end{aligned} \quad (10)$$

Например, для  $T = 10^4 \text{ К}$ ,  $\rho_* = 8 \text{ г/см}^3$ ,  $r = 10^{-3} \text{ см}$ ,  $c_* = 0,5 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)}$ ,  $\lambda = 10^{-2} \text{ Вт(см} \cdot \text{К)}$ ,  $N = 3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ ,  $n_{01} \approx n_{02} \approx n_{03} \approx 10^{21} \text{ см}^3$ ,  $\alpha = 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ ,  $D = 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $Nu = 10^2$ ,  $Re = 10^5$ ,  $Sc = 0,1$  получаем  $\tau_n = 10^{-5}$ ,  $\tau_u = 10^{-5}$ ,  $\tau_x = 10^{-10} \text{ с}$ . Следует ожидать, что в этих условиях синтез происходит за время порядка десятков микросекунд.

Отметим весьма малое время химической реакции  $\tau_x$ , что является следствием большой концентрации реагентов и высокой температуры. В рассматриваемых условиях внутренняя энергия сравнима с энергией активации, так что почти каждое соударение атомов приводит к их химической связи, если она вообще возможна. Существенно, что это соотношение остается в силе также для случая образования многоатомных молекул (см. таблицу).

Приведенные уравнения описывают испарение порошков и химическую реакцию в газовой фазе. Последующие процессы в реакторе со-

стоят в образовании жидкой и твердой фаз при охлаждении содержимого полости реактора и требуют специального рассмотрения сложных вопросов нестационарного теплообмена в условиях фазовых переходов. Некоторые вопросы взаимодействия плазмы и частиц порошка со стенками реактора рассмотрены в работах [10, 11].

Авторы признательны А. А. Дебрибасу и Т. С. Тесленко за обсуждение результатов, за помощь в работе.

*Поступила в редакцию 19/VII 1976,  
после доработки — 13/XII 1976*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Войтенко. ПМТФ, 1966, 4, 112.
2. А. Е. Войтенко, В. И. Кирко. ФГВ, 1975, 11, 6.
3. D. R. Sawle. Astronautica Acta, 1969, 14, 15.
4. Ю. И. Киселев, Б. Д. Христофоров. ФГВ, 1974, 10, 1, 116.
5. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963.
6. С. И. Анисимов, Я. А. Имас и др. Действие излучения большой мощности на металлы. М., «Наука», 1970.
7. Н. М. Эмануэль, Д. Е. Кнорре. Курс химической кинетики. М., «Высшая школа», 1974.
8. Н. Фукс. Испарение в рост капель в газообразной среде. М., Изд-во АН СССР, 1958.
9. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Л., «Наука», 1975.
10. А. Е. Войтенко, В. П. Исаков, Т. М. Соболенко. ТВТ, 1975, 13, 5, 1098.
11. В. И. Кирко, Т. М. Соболенко. ФГВ, 1975, 12, 6.

---

### ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ГАЗ — ЖИДКОСТЬ ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ, СКОЛЬЗЯЩЕЙ ВДОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНКИ ЖИДКОСТИ

*В. М. Гендугов*

*(Москва)*

Проблема взаимодействия ударной волны с пленкой жидкости, нанесенной на жесткую стенку, стала особенно актуальной вследствие ее фундаментальной важности в теории детонации гетерогенных систем предварительно несмешанных фаз. Процессы образования и развития поверхностных волн занимают особое место в исследованиях как определяющие механизм массоподачи в зону реакции. Экспериментальному изучению взаимодействия скачков уплотнения с пленкой жидкости посвящены работы [1—4]. Полученные данные свидетельствуют, что на поверхности жидкости могут возникать и развиваться волны, которые приводят к потере устойчивости границы раздела сред и разрушению пленки.

Авторы работ [1, 2] и другие пытались внести ясность в этот вопрос и получить критерий устойчивости. В своих рассуждениях авторы [1, 2], по существу, свели механизм волнообразования на поверхности пленки за движущимся скачком уплотнения к развитию возмущений на поверхности тангенциального разрыва, которая разделяет две идеальные жидкости, движущиеся относительно друг друга в поле тяжести. С математической точки зрения эта задача сравнительно проста и ее точное решение хорошо известно [5]. Однако основные допущения