

## ИЗУЧЕНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЗОНЫ РЕАКЦИИ ФТОРИРОВАНИЯ МЕТАНА В СТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ

*В. П. Булатов, В. И. Веденеев, А. Н. Китайгородский,  
Б. В. Новожилов, В. С. Посвянский, О. М. Саркисов*

До настоящего времени опубликовано очень мало работ, в которых устанавливается количественная связь между механизмом реакции и скоростью ее распространения в пространстве. Одной из основных причин, усложняющих определение такой связи, является разогрев смеси в зоне реакции, так как при этом необходимо знать механизм реакции в широком температурном интервале. Задача значительно упрощается в случае проведения реакции в изотермических условиях при отсутствии изменения давления за счет выгорания топлива или окислителя. Здесь распространение зоны реакции определяется только механизмом реакции и процессами диффузии.

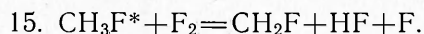
Н. Н. Семенов на примере окисления сероуглерода [1] показал, что для цепных разветвленных реакций в условиях вне полуострова самовоспламенения положительное взаимодействие цепей может приводить к стационарному распространению зоны реакции в изотермических условиях.

В работе [2] сообщалось об обнаружении изотермического распространения зоны реакции фторирования метана. Механизм фторирования метана в области комнатных температур подробно изучался в [3—7], где для давлений 100—300 торр был предложен следующий механизм реакции фторирования метана:

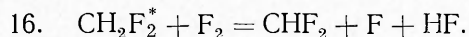
1.  $F + CH_4 = CH_3 + HF$ ,
2.  $CH_3 + F_2 = CH_3F + F$ ,
3.  $F + CH_3F = CH_2F + HF$ ,
4.  $CH_2F + F_2 = CH_2F_2 + F$ ,
5.  $CH_2F_2 + F = CHF_2 + HF$ ,
6.  $CHF_2 + F_2 = CF_3H^* = CF_2 + HF + F$ ,
7.  $CHF_2 + F_2 = CF_3H + F$ ,
8.  $CF_2 + F_2 = CF_3 + F$ ,
9.  $CF_3 + F_2 = CF_4 + F$ ,
10.  $CH_3 + O_2 + M = CH_3O_2 + M$ ,
11.  $CH_2F + O_2 + M = CH_2FO_2 + M$ ,
12.  $CF_2H + O_2 = CF_2HO_2$ ,
13.  $CF_3 + O_2 = CF_3O_2$ ,
14.  $F + O_2 + M = FO_2 + M$ .

Авторы [3—5] считают, что образовавшиеся в реакциях 10—13 радикалы типа  $RO_2$  не участвуют в реакциях продолжения цепей, а рекомбинируют и диспропорционируют, давая продукты. Следовательно, реакции 10—14 можно рассматривать как реакции обрыва цепи. В реакции 6 образуются колебательно-возбужденные молекулы  $CF_3H^*$ , которые распадаются на  $CF_2$  и  $HF$  раньше, чем сталкиваются с другой молекулой. Следует отметить, что в реакциях 2 и 4 также образуются колебательно-возбужденные молекулы  $CH_3F^*$  и  $CH_2F_2^*$ , однако энергии возбуждения недостаточно для их распада [6]. В работе [7]

показано, что при низких давлениях ( $< 10$  торр) механизм фторирования метана может усложняться за счет взаимодействия  $\text{CH}_3\text{F}^*$  с  $\text{F}_2$ :



Аналогичной реакции можно ожидать и для молекулы



Из приведенной схемы 1—14 видно, что, поскольку разветвление возникает в цепи фторирования дифторметана, фторирование метана является цепным вырожденно-разветвленным процессом. Существенно, что накопление и расходование разветвляющегося продукта  $\text{CH}_2\text{F}_2$  происходит через квадратичные стадии 3 и 5. Именно наличие таких квадратичных стадий, согласно теории Н. Н. Семенова [1], и может приводить к изотермическому распространению зоны реакции в стационарном режиме.

В данной работе изучается зависимость скорости распространения реакции от начальных условий (концентрация реагентов, давление инертного газа) и делается попытка связать механизм реакции со скоростью ее распространения.

Опыты проводились следующим образом. В перепускном объеме при  $T = 77$  К готовилась смесь  $\text{F}_2 + \text{O}_2 + \text{CH}_4 + \text{Ar}$  и поворотом вентиля перепускалась в трубу из нержавеющей стали длиной 200 и диаметром 3,2 см. Смесь поджигалась с одного конца трубы, где последняя соединялась с откачивающей системой небольшим куском шланга из вакуумной резины, внутренняя поверхность которого была обработана фторированной смазкой.

В работе [2] указывалось, что в ряде случаев через некоторое время смесь самопроизвольно поджигалась именно в этом конце трубы. При этом было проверено, что скорость распространения зоны реакции не зависит от искусственного (вбрасывание фтора или  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) или самопроизвольного поджигания. В большинстве опытов данной работы смесь поджигалась самопроизвольно. Можно предположить, что причиной самопроизвольного поджига является то, что гетерогенное зарождение активных центров на поверхности резины происходит эффективно, быстро накапливается  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , фторирование которого, как видно из схемы, может происходить по сплошь разветвленному механизму.

Скорость распространения определялась по времени прохождения зоны реакции двух базисных отрезков трубы. Зона реакции регистрировалась по хемилюминесценции с помощью фотоумножителей, смонтированных в боковую поверхность трубы. Более подробно описание установки, методики регистрации и проведения опытов дано в работе [2]. В данной работе дополнительно измерялся разогрев в зоне реакции. Для этого в трубе была установлена нить Волластона из платины диаметром 3 мкм, включенная в одно из плеч моста, который питался от генератора напряжением 0,1 В, частотой 10 кГц. Сигнал резбаланса, пропорциональный температуре газа, подавался на усилитель и после синхронного детектирования записывался на ленте шлейфового осциллографа. Постоянная времени системы регистрации температуры не превышала  $10^{-2}$  с.

Опыты проводились при комнатной температуре, в следующем интервале парциальных давлений реагентов и инертного газа (в торр):

$$\begin{aligned} p_{\text{CH}_4} &= (5 \div 60) \cdot 10^{-3} \text{ торр}, \quad p_{\text{O}_2} = (2 \div 6) \cdot 10^{-2} \text{ торр}, \\ p_{\text{F}_2} &= 0,25 \div 0,6 \text{ торр}, \quad p_{\text{Ar}} = 20 \div 100 \text{ торр}. \end{aligned}$$

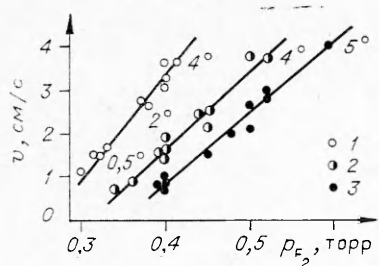


Рис. 1. Зависимость скорости распространения фронта реакции  $v$  от парциального давления фтора при  $p_{\text{СН}_4} = 0,018$  торр,  $p_{\text{Аг}} = 69$  торр.  
 $p_{\text{О}_2}$ , торр: 1 — 0,03, 2 — 0,04, 3 — 0,05.

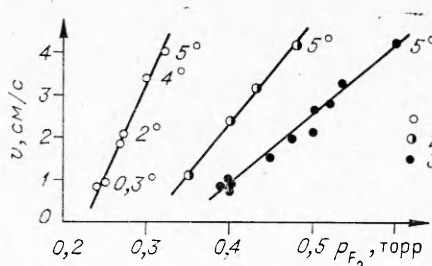


Рис. 2. Зависимость  $v$  от парциального давления фтора при  $p_{\text{СН}_4} = 0,04$  торр,  $p_{\text{О}_2} = 0,05$  торр.  
 $p_{\text{Аг}}$ , торр: 1 — 23, 2 — 46, 3 — 69.

На рис. 1 приведена зависимость скорости распространения зоны реакции от парциального давления фтора при постоянных парциальных давлениях аргона 69 и метана 0,018 торр. Разогрев во всех опытах не превышал  $5^\circ$ . Для иллюстрации на рисунке приведены разогревы в некоторых опытах. Из рис. 1 видно, что скорость распространения линейно растет с увеличением парциального давления фтора и уменьшается с увеличением парциального давления кислорода. Факт уменьшения скорости распространения с увеличением в смеси концентрации кислорода качественно согласовывается с предложенной кинетической схемой и объясняется наличием стадий обрыва цепи с участием кислорода, т. е. реакциями 12—14.

На рис. 2 приведены зависимости скорости распространения от содержания в смеси фтора при постоянных парциальных давлениях метана и кислорода, но при различных парциальных давлениях аргона. Как и на рис. 1, для некоторых опытов указана величина разогрева. При различном разбавлении реагентов аргоном  $v$  линейно растет с увеличением  $p_{\text{F}_2}$ , а рост давления инертного газа уменьшает скорость распространения.

Из данных рис. 2 видно, что скорость распространения при  $p_{\text{F}_2} = 0,4$  торр и  $p_{\text{Аг}} = 69$  торр  $v \approx 1$  см/с, а при том же  $p_{\text{F}_2}$  и  $p_{\text{Аг}} = 46$  торр  $v \approx 2,5$  см/с. Если бы это уменьшение было связано только с изменением процессов диффузии, то изменение скорости происходило бы по закону [8]  $v \sim \sqrt{D} \sim p_{\text{Аг}}^{-1/2}$ . Следовательно, тот факт, что  $v_2/v_1 \approx 2,5 > (p_1/p_2)^{1/2} = 1,2$ , подтверждает, что при этих давлениях обрыв цепи по некоторым активным центрам (вероятно,  $\text{СН}_3$  и  $\text{F}$ ) идет тримолекулярно.

Зависимость скорости распространения от парциального давления метана приведена на рис. 3. Видно, что имеется область  $p_{\text{СН}_4}$ , при которых  $v$  не зависит от содержания в смеси метана. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{СН}_4$  приводит к уменьшению скорости, при этом чем меньше парциальное давление фтора, тем при меньших концентрациях проявляется ингибирующее действие метана. Независимость скорости распространения от концентрации метана свидетельствует о том, что развитие цепи фторирования метана лимитируется не реакцией 1, а реакцией 2. Уменьшение скорости с увеличением концентрации метана объясняется, возможно, выгоранием фтора.

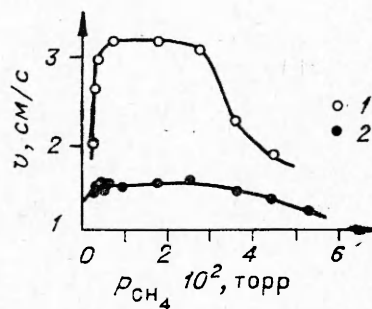


Рис. 3. Зависимость  $v$  от  $p_{\text{СН}_4}$ .  
 $p$ , торр: 1 —  $\text{O}_2 = 0,03$ ;  $\text{F}_2 = 0,25$ ;  $\text{Аг} = 28$ ; 2 —  $\text{O}_2 = 0,04$ ,  $\text{F}_2 = 0,4$ ,  $\text{Аг} = 69$ .

Для рассмотрения вопроса, обеспечивает ли предложенный в работах [3—5] механизм реакции фторирования метана возможность распространения ее в пространстве в изотермических условиях, сделаем ряд упрощений.

1. Ограничимся рассмотрением схемы 1—14, хотя в условиях наших опытов возможность пренебрежения вкладом реакции 15 и 16 требует дополнительного анализа.

2. Поскольку в схеме 1—14 все обрывы цепей гомогенны, фронт зоны реакции должен быть плоским. Задачу о распространении зоны реакции в пространстве можно рассматривать в одномерном приближении.

3. Применим принцип квазистационарности к активным центрам  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{F}$ . Это приближение не обоснованно и делается только для упрощения математической зоны. Активные центры  $\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2$  участвуют в квадратичных стадиях, ответственных за распространение зоны реакции, и поэтому их концентрации, вероятно, нельзя считать квазистационарными.

4. Для расчета выбран опыт со следующими начальными условиями:  $p_{\text{F}_2} = 0,4$  торр,  $p_{\text{CH}_4} = 0,018$  торр,  $p_{\text{O}_2} = 0,04$  торр и  $p_{\text{Ar}} = 69$  торр. При таком разбавлении инертным газом давление из-за выгорания реагентов практически не изменяется. Поскольку  $p_{\text{F}_2} \gg p_{\text{CH}_4}$ , выгорание фтора можно не учитывать, а так как  $p_{\text{O}_2} > p_{\text{CH}_4}$ , будем предполагать, что выгорание кислорода также незначительно, хотя это допущение требует дополнительного анализа.

С учетом этих предположений для кинетической схемы 1—14 в безразмерных переменных можно написать систему уравнений, описывающих стационарное распространение фронта реакции вдоль оси  $x$ .

$$\begin{aligned} d^2f/d\xi^2 - \lambda \cdot df/d\xi - a_1 f \varphi &= 0, \\ D_\psi/D_f \cdot d^2\psi/d\xi^2 - \lambda \cdot d\psi/d\xi + a_2 g \cdot \varphi - a_3 \varphi \psi &= 0, \\ D_g/D_f \cdot d^2g/d\xi^2 - \lambda \cdot dg/d\xi + a_4 f \varphi - a_5 g \varphi &= 0, \\ D_\varphi/D_f \cdot d^2\varphi/d\xi^2 - \lambda \cdot d\varphi/d\xi - a_6 \varphi - a_7 f \varphi - \\ - a_8 g \varphi + a_9 \psi \varphi &= 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь

$$\begin{aligned} a_1 &= k_1/k_5, \quad a_2 = (1 - \alpha_1) \cdot k_3/k_5, \quad a_3 = 1, \\ a_4 &= (1 - \alpha_1) k_1/k_5, \quad a_5 = k_3/k_5, \quad a_6 = k_{14}[\text{O}_2] \cdot [\text{Ar}]/k_6 \cdot [\text{CH}_4]_0, \\ a_7 &= \alpha_1 \cdot k_1/k_5, \quad a_8 = \alpha_2 \cdot k_3/k_5, \\ a_9 &= \{ (1 + k_9[\text{F}_2]/(k_{13}[\text{O}_2] + k_9[\text{F}_2])) \cdot k_6[\text{F}_2] - k_{12}[\text{O}_2] \cdot [\text{Ar}] \} : \\ &: \{ (k_6 + k_7) \cdot [\text{F}_2] + k_{12}[\text{O}_2] [\text{Ar}] \}, \\ \alpha_1 &= (1 + k_2[\text{F}_2]/k_{10}[\text{O}_2] [\text{Ar}])^{-1}, \quad \alpha_2 = (1 + k_4[\text{F}_2]/k_{11}[\text{O}_2] [\text{Ar}])^{-1}, \\ \lambda &= v/\sqrt{D_f \cdot k_5 \cdot [\text{CH}_4]_0}, \quad \xi = x \cdot \sqrt{k_5 [\text{CH}_4]_0/D_f}, \\ f &= [\text{CH}_4]/[\text{CH}_4]_0, \quad g = [\text{CH}_3\text{F}]/[\text{CH}_4]_0, \quad \psi = [\text{CH}_2\text{F}_2]/[\text{CH}_4]_0, \\ \varphi &= [\text{F}]/[\text{CH}_4]_0. \end{aligned}$$

$f$ ,  $g$ ,  $\psi$ ,  $\varphi$  — соответствующие безразмерные концентрации;  $[\text{CH}_4]_0$  — исходная концентрация метана;  $D_i$  — коэффициент диффузии соответствующего реагента в смеси. Уравнения записаны в системе координат, где пламя покоится, а вещество движется в положительном направлении оси  $x$  со скоростью  $v$ . Система (1) решается совместно с граничными условиями:

$$\begin{aligned} \xi = -\infty, \quad f = 1, \quad \varphi = \psi = g = 0, \\ \xi = +\infty, \quad \varphi = 0, \quad df/d\xi = d\varphi/d\xi = dg/d\xi = d\psi/d\xi = 0. \end{aligned}$$

Коэффициенты диффузии веществ в аргоне рассчитывались по формуле [8]

$$D_i = (1,05 \cdot 10^{-2} / p (d_i + d_{Ar})^2) \cdot \sqrt{T^3 (M_i + M_{Ar}) / 2 M_i \cdot M_{Ar}}, \quad (3)$$

где  $T$  — температура опыта;  $p$  — давление в атмосферах;  $M$  — молекулярный вес;  $d_i$  — диаметр молекулы в Å.

Для расчета были использованы следующие величины:

$$d_{CH_2F_2} = 5,3 \text{ Å} [9], \quad d_{CH_3F} = 4,9 \text{ Å} [9], \quad d_{CH_4} = 4,14 \text{ Å} [10], \\ d_F = d_0 = 2,65 \text{ Å} [11], \quad d_{Ar} = 3,64 \text{ Å} [8]. \quad \text{При } T = 298 \text{ K}$$

и  $p = 1$  атм  $D_{CH_3F} = 0,125 \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $D_{CH_2F_2} = 0,102 \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $D_F = 0,280 \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $D_{CH_4} = 0,189 \text{ см}^2/\text{с}$ .

В настоящих расчетах использовались следующие значения констант скоростей элементарных стадий фторирования метана ( $T = 298 \text{ K}$ ):  $k_1 = 8,8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ ,  $k_3 = 8,8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$  [12],  $k_5 = 1,9 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$  [12],  $k_{14} = 6 \cdot 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$  [13],  $k_{10} = k_{11} = 2,6 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$  [14]. Было бы логично взять величину  $k_1$  из работы [12], как и  $k_3$  и  $k_5$ , но авторы приводят значение  $k_1 \geq 10 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ , наибольшее из всех известных в литературе [15—17]. Поэтому для расчетов использовалась величина  $k_1 = 8,8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ , лежащая ближе к середине известного из литературы интервала ее значений. Неизвестными остаются величины  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ . В работе [6] приведены отношения  $k_2/k_{10} = 10$  и  $k_4/k_{11} = 4$ , в которых стоят эффективные константы  $k_2$  и  $k_4$  при  $T = 300 \text{ K}$  и  $p = 100$  торр. Зная из работы [14] значение эффективной константы  $k_{10}$  при  $p = 100$  торр и полагая  $k_{10} = k_{11}$ , можно оценить  $k_2$  и  $k_4$ . Это приводит к значениям  $\alpha_1 = 1,15 \cdot 10^{-2}$  и  $\alpha_2 = 2,82 \cdot 10^{-2}$ .

Величина  $a_9$  использовалась в расчетах как переменный параметр, так как она включает в себя разность величин, которые известны с неудовлетворительной точностью.

Несмотря на сделанные упрощения, решение системы (1) представляет сложную математическую задачу, так как неизвестны не только функции  $f$ ,  $\psi$ ,  $g$ ,  $\varphi$ , но и значение безразмерной скорости распространения  $\lambda$ . Тем самым имеем своеобразную задачу на собственные значения. Заметим, что задача (1) всегда имеет тривиальное решение  $f \equiv 1$ ;  $\psi \equiv g \equiv \varphi \equiv 0$ ;  $\lambda$  — любое число. Это обстоятельство делает численное нахождение нетривиального решения еще более затруднительным.

Численное интегрирование задачи (1), (2) было проведено методом установления, моделирующим физический процесс выхода на стационарный режим. Выход на стационарный режим должен происходить в правильно движущейся системе координат. Удачным оказался, как и в [18], следующий выбор скорости

$$\lambda(t) = a_1 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} f \cdot \varphi d\xi / [1 - f(+\infty)]. \quad (4)$$

Аналогично [19] можно строго доказать, что  $f(+\infty) \neq 0$ .

Итак, решалась соответствующая системе (1) нестационарная задача с граничными условиями (2), где  $\lambda(t)$  определялась по формуле (4). При этом на каждом шаге по  $t$  краевая задача линеаризовалась, и для решения получающейся системы алгебраических уравнений в отличие от [18] применялась матричная прогонка. С целью более точного просчета области фронта в программе предусмотрена изменяющаяся шкала по пространственной переменной.

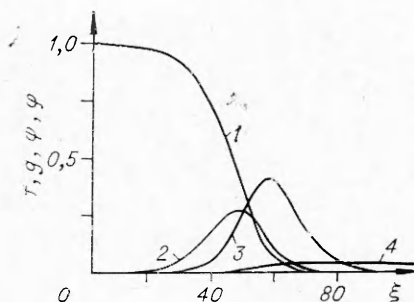


Рис. 4. Профили концентраций реагентов и промежуточных веществ, полученные в результате расчетов для  $f$  (1),  $g$  (2),  $\psi$  (3) и  $\phi$  (4).

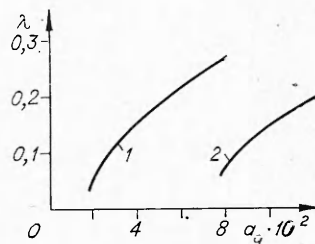


Рис. 5. Зависимость безразмерной скорости  $\lambda$  от  $a_9$ .

1 — расчет для  $\alpha_1 = 2,3 \cdot 10^{-2}$ ,  $\alpha_2 = 2,82 \cdot 10^{-3}$ ; 2 — расчет для  $\alpha_1 = 1,15 \cdot 10^{-2}$ ,  $\alpha_2 = 2,82 \cdot 10^{-2}$ .

В результате проведенных на БЭСМ-6 расчетов были найдены скорость и пределы распространения зоны реакции, профили концентраций  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{F}$ . На рис. 4 приведены типичные вычисленные профили концентраций  $f$ ,  $\psi$ ,  $g$  и  $\phi$ . Зависимость безразмерной скорости распространения  $\lambda$  от  $a_9$  приведена на рис. 5, 2. Вычисленная скорость распространения более чем в 10 раз превосходит экспериментальную. Величины  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  определены менее надежно, чем другие параметры, поэтому решено посмотреть, как сильно, меняя  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , можно снизить  $\lambda$ . Для этого  $\alpha_2$  уменьшено в 10 и  $\alpha_1$  в 5 раз. Результаты вычислений приведены на рис. 5, 1. Расчет показывает, что, хотя изменением  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  можно добиться уменьшения скорости, но и эти значения сильно превышают экспериментальную величину. Из рис. 5 видно, что существуют значения  $a_9$ , характеризующие предел распространения зоны реакции. Скорость на пределе не обращается в нуль, а исчезновение решения происходит, как и обычно в таких задачах [19], из-за слияния с неустойчивой ветвью решения.

Представляется, что сам факт существования ненулевого собственного значения системы (1) служит подтверждением того, что выбранная кинетическая схема правильно передает основные черты реакции. Расхождение вычисленных и экспериментальных значений скорости показывает, что некоторые из допущений, сделанных нами ранее, несправедливы.

ИХФ АН СССР,  
Москва

Поступила в редакцию  
10/VII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, В. Г. Воронков. ЖФХ, 1939, XIII, 12, 1965.
2. В. П. Булатов, В. И. Веденеев и др. Изв. АН СССР. Сер. химическая, 1975, 8, 1881.
3. В. И. Веденеев, А. В. Парийская. Кинетика и катализ, 1971, 12, 293.
4. В. И. Веденеев, А. В. Парийская. Кинетика и катализ, 1971, 12, 543.
5. В. И. Веденеев, А. В. Парийская. Кинетика и катализ, 1971, 12, 839.
6. А. В. Парийская. Канд. дис., ИХФ АН СССР, М., 1972.
7. В. И. Веденеев, О. М. Саркисов, Н. Г. Федотов. Докл. АН СССР, 1973, 208, 2, 401.
8. Дж. Гиршфельдер, Р. Берд, К. Кертис. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
9. George A. Miller, Richard V. Bernstein. J. Phys. Chem., 1959, 63, 5, 710.
10. Дж. Кей и Т. Лэби. Справочник физических и химических постоянных. Физматгиз, М., 1962.



11. J. E. Morgan, H. J. Schiff. *Canad. J. Chem.*, 1964, 42, 2300.
12. T. L. Pollock, W. E. Jones. *Canad. J. Chem.*, 1973, 51, 2041.
13. В. С. Арутюнов, Л. С. Попов, А. М. Чайкин. *Кинетика и катализ*, 1976, 17, 2, 280.
14. N. Basco, D. G. L. James, F. C. James. *Int. J. Chem. Kinetics*, 1972, 4, 2, 129.
15. В. Н. Кондратьев. *Константы скорости газозафазных реакций*. М., «Наука», 1970.
16. H. G. Wagner, J. Warnatz, C. Aetzah. *An. Asoc. Quim Argent.*, 1971, 59, 169.
17. Michael A. A., Clyne, Donald J. McKenney, Ronald F. Walker. *Canad. J. Chem.*, 1973, 51, 21, 3596.
18. Б. В. Новожилов, В. С. Посвянский. *ФГВ*, 1973, 9, 2.
19. В. С. Посвянский, Э. Э. Шноль. *Математические проблемы химии*. Ч. I. Новосибирск, изд-ие ВЦ СО АН СССР, 1975.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОСКОРОСТНЫХ ЧАСТИЦ, ВЗВЕШЕННЫХ В ТУРБУЛЕНТНОМ ПОТОКЕ ПЛАЗМЫ, С ПОВЕРХНОСТНЫМ РАСПЛАВОМ ПОДЛОЖКИ

*В. И. Кирко, Т. М. Соболенко*

Эксперименты по обработке материалов одновременно высокой температурой и давлением представляют интерес. В работах [1, 2] рассматривалось насыщение поверхности стали углеродом и вольфрамом с помощью ударных волн. Было показано, что возможно получение новых композитных материалов с интересными свойствами.

В настоящей работе излагаются результаты исследования структуры поверхности металла, образовавшейся после взаимодействия поверхностного расплава с быстролетающими частицами в турбулентном потоке плотной плазмы.

Схема экспериментов показана на рис. 1. В качестве источника плазмы использовался взрывной плазменный компрессор, состоящий из детонатора 1, генератора плоской детонационной волны 2, металлической пластинки 3, камеры сжатия 4, описанный в работах [3, 4]. Скорость истечения струи была равна  $15 \div 20$  км/с. Сгусток плотной плазмы энергией  $10 \div 20$  кДж, давлением  $\approx 10^4$  атм и температурой  $\approx 10^4$  К получался при быстром сжатии газа металлической пластинкой 3 в полусферической камере сжатия 4 и поступал через канал в полость 6 ампулы 5, на дне которой находился порошок 7.

При попадании плазмы в полость происходит интенсивное перемешивание частиц порошка и плазмы, плавление и их частичное испарение. Хаотически двигаясь с большой скоростью, частицы соударяются со стенкой полости, внедряются в поверхностный расплав и растворяются в нем. После охлаждения на поверхности полости образуется твердый раствор, либо мелкодисперсная смесь в зависимости от степени растворимости в твердом состоянии напыляемого материала в материале стенки. В опытах использовалась полость объемом  $10 \div 25$  см<sup>3</sup> со стальными стенками, в которую помещался порошок меди или никеля со средним диаметром частиц  $10^{-3}$  см.

По диаграмме состояний [5] медь практически нерастворима в железе в твердой фазе; никель же

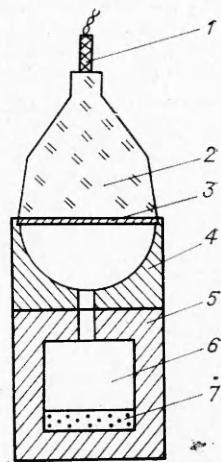


Рис. 1.