

УДК 662.612:32

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ СИЛАНА В ПРОХОДЯЩИХ И ОТРАЖЕННЫХ УДАРНЫХ ВОЛНАХ

Д. А. Тропин, А. В. Фёдоров

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, 630090 Новосибирск, d.a.tropin@itam.nsc.ru, fedorov@itam.nsc.ru

Предложена модель неравновесной газовой динамики для описания воспламенения и горения смеси силана, водорода, кислорода и инертного газа (азот, аргон), основанная на детальной химической кинетике неравновесных химических реакций. Показано, что модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные по времени задержки воспламенения указанной смеси от температуры за отраженной ударной волной по трем критериям воспламенения. Рассчитаны зависимости скорости детонационной волны и равновесных параметров смеси (давления, температуры) от стехиометрического соотношения между топливом и окислителем. На основе рассчитанных по этой модели зависимостей времени задержки воспламенения от температуры за отраженной ударной волной получена соответствующая аппроксимационная формула для смеси силан — кислород — азот/аргон.

Ключевые слова: смесь силан — водород — воздух, время задержки воспламенения, детальная химическая кинетика, математическое моделирование.

DOI 10.15372/FGV20150405

ВВЕДЕНИЕ

Силан широко используется на предприятиях полупроводниковой и фотоэлектрической промышленности как один из источников кремния. Силан — самовоспламеняющийся газ, возгорание которого происходит при контакте с воздухом даже при комнатных условиях. Все это обуславливает его высокую пожароопасность. Значительное внимание исследователей к моделированию химических превращений в силане вызвано, в частности, вопросами его взрыво- и пожаробезопасности.

Из литературы известен ряд работ по моделированию химических превращений в силане. Остановимся на некоторых из них. В работе [1] была предложена модель детальной кинетики окисления силана, учитывающая 140 химических реакций (70 прямых и 70 обратных) для 25 компонентов. В модели не рассматриваются реакции образования SiO_2 в твердом состоянии. Этот компонент образуется в газовой фазе, а его энтальпия образования берется

как для твердой фазы. Кроме того, термодинамические параметры некоторых компонентов оценены лишь грубо. Однако данная модель позволила описать экспериментальное время задержки воспламенения смесей силана, водорода, кислорода и азота в отраженных ударных волнах (УВ) в диапазоне температуры $750 \div 1050$ К. Время задержки воспламенения определялось как время, требуемое для увеличения температуры на 5 %. В работе [1] исследовалось также воспламенение стехиометрической силанокислородной смеси при низкой температуре (порядка 400 К). Были получены зависимости времени задержки воспламенения от давления смеси в диапазоне $20 \div 100$ кПа при температуре 373, 393 и 413 К. Показано резкое увеличение времени задержки воспламенения (от 10^{-4} до 10 с) при давлении 40 кПа.

В работе [2] теоретически исследовалось воспламенение силана при комнатной температуре. Представлена более сложная модель кинетики, основанная на модели [1]. Эта модель учитывает 196 химических реакций (98 прямых и 98 обратных). Однако образование SiO_2 в твердом состоянии также не рассматривается. Показано, что существование воспламенения силана при низкой температуре зависит от отношения количества топлива к коли-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-08-31044-мол.а, 05-08-01947-а) и Министерства образования и науки РФ (проект № 211, задача № 2015/140).

честву окислителя. Если это отношение большое ($[\text{SiH}_4]/[\text{O}_2] \geq 15$), смесь неустойчива и может воспламениться. Кроме того, получено, что большое влияние на воспламенение силана при комнатной температуре оказывает наличие водяного пара в смеси и, более того, смесь не воспламеняется вообще, если не содержит водяного пара.

В работе [3] представлена еще более полная модель кинетики, которая учитывает 201 химическую реакцию, 69 компонентов, а также образование сложных кремниевых соединений (молекул, содержащих несколько атомов кремния). Используя эту модель, авторы попытались описать экспериментально наблюдаемые времена достижения максимума ОН при воспламенении за УВ в смесях водород — кислород, силан — кислород и силан — водород — кислород. Однако хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных получено только для смеси водород — кислород, для всех остальных смесей данные расчетов и экспериментов значительно расходятся. Кроме того, исследовалось воспламенение силана при низкой температуре $375 \div 450$ К в диапазоне давления $0.01 \div 10$ атм. Оказалось, что время задержки воспламенения силана значительно (вплоть до 5 порядков) больше, чем установленное в работе [1]. Для нашей работы интерес представляет возможность описания с помощью наиболее подходящей кинетической схемы детонационных явлений в смесях силана. В качестве таковой выбрали наименее сложную схему [1], которую подвергли дополнительному тестированию, и на основе этого получили интегральный параметр воспламенения рассматриваемой рабочей смеси.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕРАВНОВЕСНОЙ ГАЗОВОЙ ДИНАМИКИ

Пусть в ударной трубе по смеси силана, кислорода и азота/аргона распространяется УВ. При некоторых условиях на число Маха УВ параметры смеси могут превысить критические значения и произойдет воспламенение.

В одномерной нестационарной постановке динамика смеси описывается уравнениями неравновесной газовой динамики:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} = 0,$$

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u^2 + p)}{\partial x} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \frac{\partial[(\rho E + p)u]}{\partial x} = 0,$$

где $E = e + u^2/2$ — полная энергия, ρ , u , p , e — плотность, скорость, давление и внутренняя энергия смеси соответственно. Внутренняя энергия реакционноспособной смеси определяется из соотношения

$$e = c_v(T)T + \sum_{\alpha=1}^{\mu} \xi_{\alpha} h_{0\alpha} - c_p(T)T_{00},$$

где c_p , c_v — удельные теплоемкости смеси при постоянном давлении и постоянном объеме, ξ_{α} — относительная массовая концентрация компонента α , $c_v(T) = \sum_{\alpha=1}^N c_{v\alpha}(T)\xi_{\alpha}$, $h_{0\alpha}$ — энтальпия образования компонента α , N — количество компонентов смеси, $T_{00} = 298.15$ К.

Данные по зависимостям теплоемкости от температуры взяты из базы данных NIST [4], а также из работы [5].

Система (1), дополненная уравнением состояния

$$p = \rho T R \sum_{\alpha=1}^N \frac{\xi_{\alpha}}{M_{\alpha}} \quad (2)$$

и кинетическими уравнениями детальной химической кинетики

$$\frac{d\xi_{\alpha}}{dt} = \frac{1}{\rho} M_{\alpha} \sum_{r=1}^l \rho^{m_r} (\nu'_{\alpha r} - \nu_{\alpha r}) \times \\ \times \left[k_{fr} \prod_{\beta=1}^N \left(\frac{\xi_{\beta}}{M_{\beta}} \right)^{\nu_{\beta r}} - k_{br} \prod_{\beta=1}^N \left(\frac{\xi_{\beta}}{M_{\beta}} \right)^{\nu'_{\beta r}} \right], \quad (3)$$

позволяет после постановки соответствующей начально-краевой задачи рассчитать картину распространения ударной волны в канале, наполненном данной рабочей смесью. Здесь M_{α} , M_{β} — молекулярные массы компонентов α , β смеси; R — универсальная газовая составляющая; m_r — порядок r -й реакции; $\nu_{\alpha r}$, $\nu_{\beta r}$ — стехиометрические коэффициенты, со штрихом — относящиеся к продуктам реакции r ; k_{fr} , k_{br} — скорости прямой и обратной реакций соответственно. Будем называть данную модель (1)–(3) нестационарной.

КИНЕТИКА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ СМЕСИ СИЛАН — КИСЛОРОД — АЗОТ/АРГОН

Рассмотрим задачу о воспламенении силана в отраженной УВ в его смеси с воздухом вблизи торца ударной трубы. Для описания кинетики воспламенения и горения реагирующей смеси используем детальную кинетическую схему [1], которая учитывает 140 прямых и обратных реакций 25 компонентов (H_2 , O_2 , H_2O , OH , O , H , HO_2 , H_2O_2 , SiH_4 , SiH_3 , SiH_2 , $HSiO$, SiH_2O , SiH_3O , SiH_3O_2 , $xSiH_3O_2$, SiH_3OH , SiH_3O_2H , SiH_2OH , $HSiOOH$, $SiOOH$, SiO , SiO_2 , N_2 , Ar). В [1] приведены константы скоростей прямых и обратных реакций. Обновленные данные по энергии активации некоторых реакций ($SiH_3O_2 \rightleftharpoons SiH_2O + OH$, $HSiOOH + O_2 \rightleftharpoons SiOOH + HO_2$, $HSiOOH \rightleftharpoons SiOOH + H$) взяты нами из работы [2], данные об энтальпии образования компонентов смеси — из базы данных NIST [4]. При этом следует отметить, что в модели [1] SiO_2 образуется в газофазных реакциях, но с энтальпией образования, соответствующей твердой фазе. Однако в самой структуре детонационной волны, температура в которой достаточно высока ($2000 \div 3000$ K), SiO_2 находится в газообразном состоянии. Поэтому в данной работе мы учитываем образование этого компонента с энтальпией газовой фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

Время задержки воспламенения. Верификация кинетической схемы

Остановимся на задаче о воспламенении смеси за фронтом отраженной УВ. Как известно, поток за отраженной УВ покоится, поэтому из системы (1) используем лишь уравнение энергии, которое преобразуется к следующему виду и описывает изменение температуры газовой смеси:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{c_v(T)} \times \sum_{\alpha=1}^N (c_{v\alpha}(T)T + h_{0\alpha} - c_p(T)T_{00}) \frac{d\xi_{\alpha}}{dt}. \quad (4)$$

Тем самым процесс воспламенения смеси за отраженной УВ описывается системой уравнений (2)–(4) и начальными данными

$$t = 0: \quad u = 0, \quad p = p_r, \quad T = T_r, \quad \xi_{\alpha} = \xi_{\alpha 0},$$

где p_r , T_r — давление и температура смеси за отраженной УВ, $\xi_{\alpha 0}$ — концентрация компонента α смеси за отраженной УВ.

Имеется несколько критериев определения времени задержки воспламенения. Рассмотрим данные, полученные с использованием некоторых из них.

Критерий 1. Время, в течение которого достигается максимум роста температуры смеси во времени, — $\max \left(\frac{dT}{dt} \right)$.

На рис. 1 приведены зависимости времени задержки воспламенения смеси силан — водород — кислород — азот от температуры за отраженной УВ, рассчитанные по данной модели и полученные в экспериментах [6]. В экспериментах отличались составы смесей и параметры за отраженной УВ. Смесь 1: $\xi_{SiH_4} = 2.45 \cdot 10^{-2}$, $\xi_{H_2} = 6.12 \cdot 10^{-3}$, $\xi_{O_2} = 4.9 \cdot 10^{-2}$, $\xi_{N_2} = 0.92038$, $p_r = 1.26$ атм; смесь 2: $\xi_{SiH_4} = 2.02 \cdot 10^{-2}$, $\xi_{H_2} = 5.055 \cdot 10^{-3}$, $\xi_{O_2} = 8.11 \cdot 10^{-2}$, $\xi_{N_2} = 0.893645$, $p_r = 1.36$ атм. Как видно из рис. 1, данная модель химической кинетики по критерию воспламенения 1 хорошо описывает экспериментальное время задержки воспламенения.

Критерий 2. Задержка воспламенения за отраженной УВ.

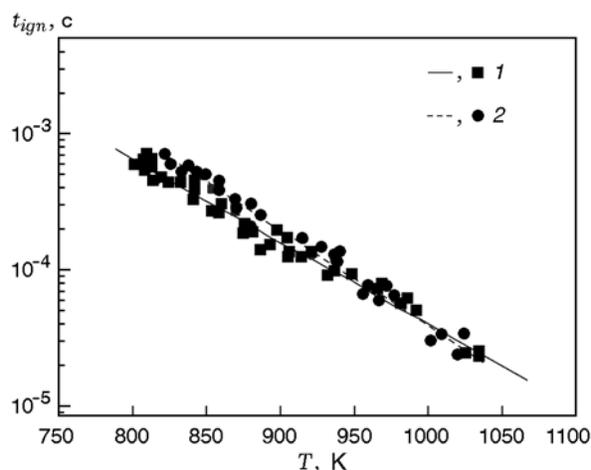


Рис. 1. Расчетные зависимости времени задержки воспламенения силана от температуры за отраженной УВ (линии). Сравнение с экспериментом [6] (точки):

1 — 2 % SiH_4 + 8 % H_2 + 4 % O_2 + 86 % N_2 , 2 — 1.68 % SiH_4 + 6.72 % H_2 + 6.74 % O_2 + 84.86 % N_2

В работе [1] уже проводилась верификация данной кинетической схемы по времени задержки воспламенения за отраженной УВ. Задержка воспламенения определялась как время, в течение которого температура смеси возрастала на 5 % от всего увеличения температуры: $T_{ign} = 0.05(T_e - T_r)$, где T_e — температура в точке Чепмена — Жуге. В [1] показано, что расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными.

Критерий 3. Время, в течение которого концентрация радикала ОН достигает максимума.

На рис. 2 представлены расчетные зависимости времени достижения максимума концентрации радикала ОН от температуры за отраженной УВ в смесях силан — водород — кислород — аргон, водород — кислород — аргон и силан — кислород — аргон, а также экспериментальные данные [7] по времени достижения максимума концентрации возбужденного радикала ОН*. Как видно, рассчитанные кривые лежат чуть ниже экспериментальных точек. Это связано, возможно, с тем, что в расчетах и экспериментах определяется время достижения максимума концентрации компонента газовой смеси в различных состояниях — возбужденном и невозбужденном. Следует отметить, что подобные расчеты были проведе-

ны в работе [3] (исследовалось время достижения максимума концентрации ОН), но для более сложной модели детальной кинетики: 69 компонентов, 201 реакция. Удовлетворительное соответствие экспериментальным данным получено только для смеси водород — кислород — аргон, для остальных смесей расхождение с экспериментальными данными значительное, вплоть до двух порядков. Таким образом, сравнительно простая модель химической кинетики [1], которую мы использовали, является более адекватной, нежели модель [3].

Структура детонационной волны в силановоздушной смеси.

Влияние содержания силана на скорость волны

Процесс распространения детонационной волны (ДВ) в ударной трубе, заполненной силановоздушной смесью, будем считать стационарным и перейдем к новой пространственной переменной, связанной с фронтом ДВ: $\zeta = x - Dt$, где D — скорость ДВ. Тогда система (1) сводится к трем алгебраическим законам сохранения:

$$\rho U = \rho_0 U_0 = c_1,$$

$$p + c_1 U = p_0 + c_1 U_0 = c_2, \quad (5)$$

$$e + \frac{p}{\rho} + \frac{U^2}{2} = e + \frac{p_0}{\rho_0} + \frac{U_0^2}{2} = c_3.$$

Здесь индексом 0 обозначено состояние перед фронтом ДВ. Замкнем эту систему уравнением для скорости смеси:

$$\frac{du}{d\zeta} = \left[\frac{R}{c_v(T)M} \times \sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{d\xi_{\alpha}}{dt} (c_{v\alpha}(T)T + h_{0\alpha} - c_{p\alpha}(T)T_{00}) - RT \sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{1}{M_{\alpha}} \frac{d\xi_{\alpha}}{dt} \right] / (u^2 - c_f^2), \quad (6)$$

где M и c_f — молекулярная масса и замороженная скорость звука смеси. Дополнив уравнения (5), (6) уравнениями химической кинетики (3) с учетом соотношения $\frac{d}{dt} = (u - D)\frac{d}{d\zeta}$, $U =$

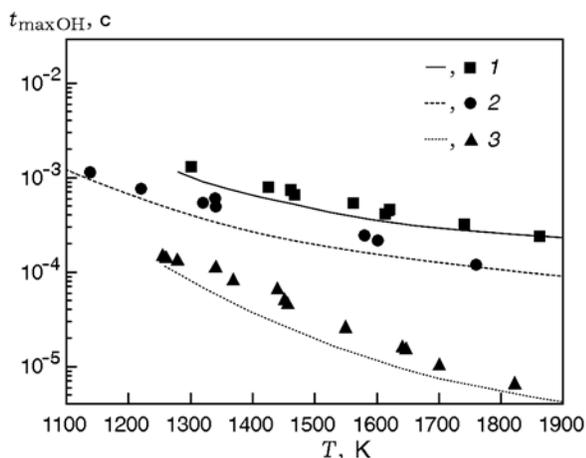


Рис. 2. Расчетные зависимости времени достижения максимума концентрации ОН от температуры за отраженной УВ (линии). Сравнение с экспериментом [7] (точки):

1 — 1.03 % H₂ + 0.5 % O₂ + 98.47 % Ar, 2 — 0.046 % SiH₄ + 1.04 % H₂ + 0.508 % O₂ + 98.406 % Ar, 3 — 0.046 % SiH₄ + 0.091 % O₂ + 99.864 % Ar

$u - D$, получим систему обыкновенных дифференциальных уравнений, для которой ставится задача Коши с начальными условиями для массовых концентраций $\xi_\alpha|_{\zeta=0} = \xi_{\alpha 0}$ и с искомым начальным условием для скорости $u|_{\zeta=0} = u_f$, где u_f — скорость за фронтом замороженной УВ, определяемая по начальной.

На основе этой модели были рассчитаны равновесные параметры силановоздушной смеси. На рис. 3 приведены зависимости нормированных равновесных параметров (отнесенных к соответствующим значениям в стехиометрической смеси) силановоздушной и метановоздушной смесей (взяты из работы [8]) при их детонационном сгорании от стехиометрического соотношения между топливом и окислителем (ϕ) в области недостатка топлива. Значения равновесных параметров в стехиометрических смесях таковы: силановоздушная — $D_{st} = 1760$ м/с, $p_{e,st} = 17.5$ атм, $T_{e,st} = 2727$ К; метановоздушная — $D_{st} = 1816$ м/с, $p_{e,st} = 17.72$ атм, $T_{e,st} = 2828$ К. Как видно из рис. 3, уменьшение доли силана в смеси приводит к существенному уменьшению ее давления и температуры (в полтора раза в рассматриваемом диапазоне ϕ), а также к уменьшению скорости ДВ (на 16 %). Кроме того, при уменьшении ϕ параметры метановоздушной смеси уменьшаются быстрее по сравнению с силановоздушной смесью. На рис. 3,а приведена также зависимость нормированной скорости детонации водородовоздушной смеси от коэффициента ϕ . Она практически в точности совпадает с зависимостью для силановоздушной смеси.

Следует отметить, что в работе [9] были проведены расчеты параметров взрыва в стехиометрической силановоздушной смеси в присутствии частиц Al_2O_3 с использованием простой кинетики химических превращений в ДВ. Равновесные параметры, рассчитанные в работе [9] для чистой стехиометрической силановоздушной смеси без частиц, близки к значениям, полученным нами в расчетах с детальной кинетикой: 1830 м/с, 17.89 атм, 2973 К в работе [9] и 1760 м/с, 17.5 атм, 2727 К в данной работе.

Теперь рассмотрим, как ведут себя термодинамические параметры смеси в структуре ДВ. На рис. 4,а приведены распределения нормированных давления и температуры сме-

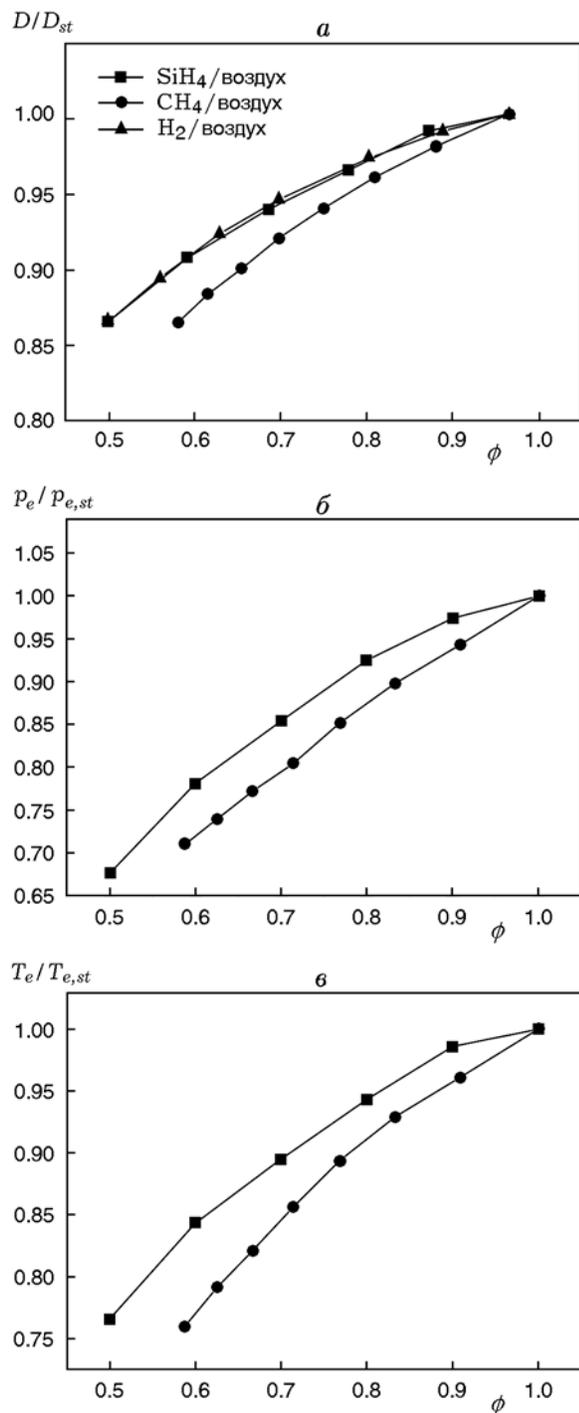


Рис. 3. Зависимость нормированной скорости ДВ в силановоздушной, метановоздушной и водородовоздушной смесях (а), а также зависимости нормированного давления (б) и нормированной температуры (в) в силановоздушной и метановоздушной смесях в точке Чепмена — Жуге от стехиометрического соотношения между топливом и окислителем (область обедненных смесей)

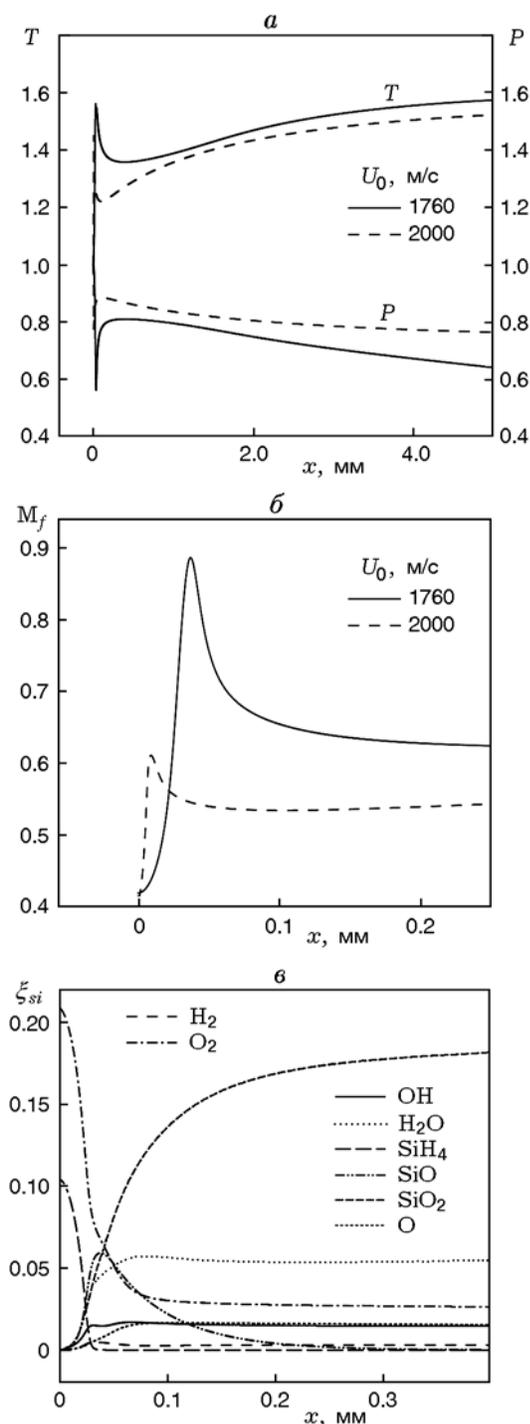


Рис. 4. Распределение нормированных давления и температуры (а), замороженного числа Маха (б) и концентраций компонентов смеси (в) в стехиометрической силановоздушной смеси в режиме Чепмена — Жуге

си в режимах Чепмена — Жуге и пересжатом. Значения этих параметров отнесены к следующим их значениям на фронте ДВ: $p = 30.32$ атм, $T = 1726$ К при $U_0 = 1760$ м/с, $p = 39.2$ атм, $T = 2147$ К при $U_0 = 2000$ м/с. На рисунке в точке нуль находится фронт ДВ, за ним идут зоны воспламенения и горения и в конечной точке достигается равновесное состояние. Видно, что за фронтом ДВ имеется некий всплеск термодинамических параметров. Затем идет небольшая область разгрузки, в которой температура уменьшается, давление растет, а после этого начинается обратное изменение параметров, и в конечной точке они выходят на равновесие.

На рис. 4,б показано, как ведет себя замороженное число Маха в этой небольшой области всплеска термодинамических параметров. Видно, что сначала происходит ускорение потока, потом его замедление. Причем чем больше скорость ДВ, тем тоньше эта зона и слабее ускорение потока в ней. Также отметим, что выход на конечное значение замороженного числа Маха M_f , близкое к единице, достигается при намного больших значениях пространственной координаты, чем приведены на рисунке.

Рассмотрим поведение основных компонентов газовой смеси в структуре ДВ. На рис. 4,в представлены распределения концентраций основных компонентов смеси (H_2 , O_2 , H_2O , OH , O , SiH_4 , SiO , SiO_2) в стехиометрической силановоздушной смеси в режиме Чепмена — Жуге. Видно, что в малой зоне всплеска термодинамических параметров реагенты — силан и кислород — практически полностью распадаются, образуются промежуточные компоненты OH , O , SiO и начинается образование продуктов реакции H_2O , SiO_2 . Кроме того, из рис. 4,а,в видно, что в этой небольшой области заканчивается зона индукции, определяемая по всем трем критериям воспламенения, описанным выше, и начинается зона горения.

Аппроксимационная формула для времени задержки воспламенения силана

Расчеты с использованием детальных кинетических механизмов (как это было сделано выше) порой бывают обременительны по вычислительным затратам, особенно для двумерных и трехмерных нестационарных течений. Поэтому целесообразно построить простую кинетическую модель, которая бы удовлетвори-

тельно описывала в последующих многомерных расчетах процессы химических превращений силана за проходящими и отраженными УВ.

Полный процесс химического превращения реагирующей смеси силана и окислителя в присутствии инертного газа разобьем стандартным образом на две стадии. Первая из них, период индукции, описывается уравнением

$$\frac{d\beta}{dt} = -\frac{1}{t_{ign}}, \quad (7)$$

где β — параметр порядка, описывающий процесс задержки воспламенения. В начале зоны индукции $\beta = 1$, в конце $\beta = 0$.

Как всегда, для области задержки воспламенения необходимо знать зависимость $t_{ign} = t_{ign}(T, \xi_\alpha)$. Отметим, что в доступной нам литературе мы не встречали подобных аппроксимационных формул для силана. Кроме того, существующие экспериментальные данные по времени задержки воспламенения довольно скудны, все они представлены нами выше, когда проводилась верификация детальной кинетической схемы окисления силана. Поэтому найдем зависимость $t_{ign} = t_{ign}(T, \xi_\alpha)$, аппроксимируя расчетные времена задержки воспламенения для смесей силана, кислорода и инертного газа. Из анализа и аппроксимации многочисленных расчетных данных для смесей силана и воздуха, близких к стехиометрической ($\xi_{SiH_4} = 0.1, \xi_{O_2} = 0.2, \xi_{N_2} = 0.7$) и бедных топливом ($\xi_{SiH_4} = 0.1, \xi_{O_2} \geq 0.2, \xi_{N_2} \leq 0.7$), при давлении за отраженной УВ, равном 1 атм, получено следующее выражение:

$$t_{ign} = 1.374 \cdot 10^{-10} \xi_{SiH_4}^{-0.84} \xi_{O_2}^{-0.07} \exp \frac{9695.45}{T}. \quad (8)$$

Время задержки воспламенения в формуле (8) измеряется в секундах.

На рис. 5 приведены расчетные данные, полученные по детальной кинетике и по формуле (8), для стехиометрической, обогащенной и обедненной топливом смеси силан — воздух (состав смесей см. в табл. 1). Видно, что аппроксимация (8) хорошо описывает расчетные данные не только для стехиометрических и бедных смесей (для этих смесей она была получена), но и для богатых топливом смесей.

На рис. 6 представлены зависимости времени задержки воспламенения за отраженной УВ в смесях силан — кислород — аргон, полученные по детальной кинетике и аппрокси-

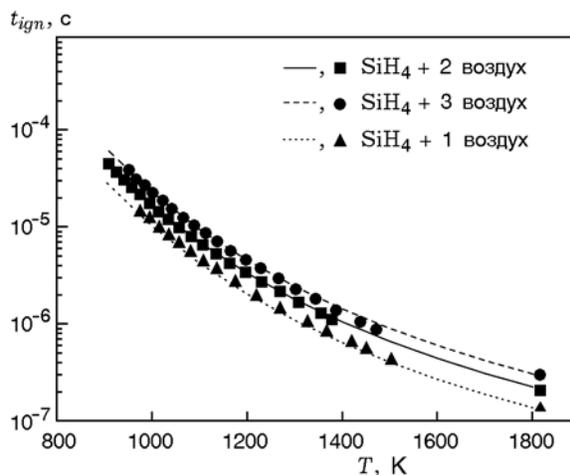


Рис. 5. Время задержки воспламенения силана в зависимости от температуры за отраженной УВ в смеси силан — воздух:

расчет по детальной кинетике (точки) и аппроксимационной формуле (8) (линии)

Таблица 1
Состав смесей силан — воздух

Смесь	ξ_{SiH_4}	ξ_{O_2}	ξ_{N_2}
SiH ₄ + 1 воздух (богатая смесь)	0.189	0.189	0.622
SiH ₄ + 2 воздух (стехиометрия)	0.104	0.208	0.688
SiH ₄ + 3 воздух (бедная смесь)	0.072	0.216	0.712

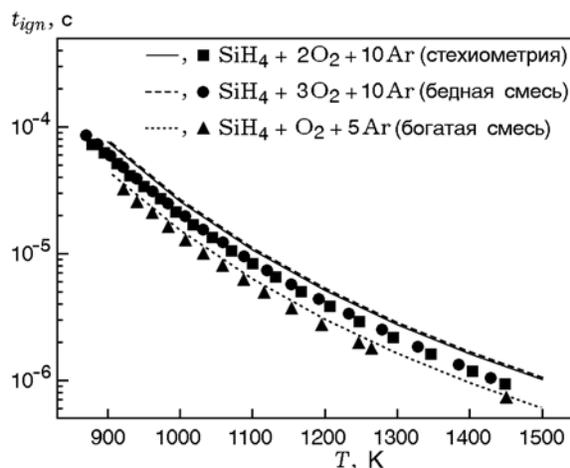


Рис. 6. Время задержки воспламенения силана в зависимости от температуры за отраженной УВ в смеси силан — кислород — аргон:

расчет по детальной кинетике (точки) и аппроксимационной формуле (8) (линии)

Таблица 2
Состав смесей силан — кислород — аргон

Смесь	ξ_{SiH_4}	ξ_{O_2}	ξ_{Ar}
SiH ₄ + O ₂ + 5Ar (богатая смесь)	0.121	0.121	0.758
SiH ₄ + 2O ₂ + 10Ar (стехиометрия)	0.0645	0.129	0.8065
SiH ₄ + 3O ₂ + 10Ar (бедная смесь)	0.06	0.18	0.76

мационной формуле (8). Составы смесей приведены в табл. 2. Видно, что формула (8) дает слегка завышенную оценку времени задержки воспламенения, но наклоны кривых подобны наклонам кривых, построенных с помощью расчетов задачи по детальной кинетике. Таким образом, приведенная энергия активации в формуле (8) справедлива и для таких смесей. Однако выражение (8) получено для смесей силан — воздух, а не силан — кислород — аргон. Поэтому, чтобы уменьшить расхождение расчетных данных по детальной кинетике и аппроксимации (8), необходимо ее слегка модифицировать. Это можно сделать, например, добавлением множителя $(1 - \xi_{\text{Ar}})^z$ в предэкспонент формулы (8). Тогда для смесей силан — кислород — аргон она будет хорошо описывать время задержки воспламенения, а для смесей силан — воздух ($\xi_{\text{Ar}} = 0$) будет автоматически переходить в зависимость (8). Расчеты показали, что $z \approx 0.004$.

Мы уже построили зависимости времени задержки воспламенения от концентраций компонентов и температуры смесей. Остался еще один неучтенный параметр — давление смеси.

Из анализа и аппроксимации многочисленных расчетных данных для смесей силан — кислород — азот/аргон при различных давлениях получено следующее выражение для времени задержки воспламенения силана за отраженной УВ:

$$t_{ign} = 1.374 \cdot 10^{-10} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{-0.47} \times \\ \times \xi_{\text{SiH}_4}^{-0.84} \xi_{\text{O}_2}^{-0.07} (1 - \xi_{\text{Ar}})^{0.004} \exp \frac{9695.45}{T}, \quad (9)$$

где $p_0 = 1$ атм. На рис. 7 приведены результаты расчетов по детальной кинетике и по формуле (9) для стехиометрической смеси силан — воздух при давлении за отраженной УВ 1 ÷ 10 атм. Видно, что аппроксимация

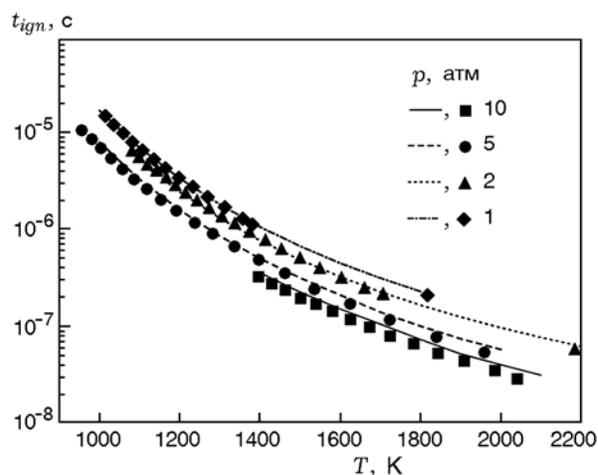


Рис. 7. Время задержки воспламенения силана в зависимости от температуры за отраженной УВ в смеси силан — воздух:

расчет по детальной кинетике (точки) и аппроксимационной формуле (9) (линии)

(9) хорошо описывает результаты расчета в диапазоне давления 1 ÷ 10 атм и температуры 1 000 ÷ 2 200 К.

ВЫВОДЫ

1. На основе детальной кинетической схемы [1] процессов химических превращений силана предложены физико-математическая модель и математическая технология для описания воспламенения и горения силана в отраженных и проходящих ударных волнах, основанная на двух критериях воспламенения — максимум роста температуры смеси и достижение максимума концентрации радикала OH.

2. Показано, что по этим двум критериям воспламенения модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные по времени задержки воспламенения в диапазонах температуры $T \in [800, 1900]$ К, давления $p \in [1, 1.36]$ атм и концентраций компонентов смеси $\xi_{\text{SiH}_4} \in [3 \cdot 10^{-4}, 0.02]$, $\xi_{\text{O}_2} \in [5 \cdot 10^{-4}, 0.1]$, $\xi_{\text{H}_2} \in [3 \cdot 10^{-4}, 6 \cdot 10^{-3}]$.

3. Рассчитаны зависимости скорости детонационной волны и равновесных параметров смеси (давления, температуры) от стехиометрического соотношения между топливом и окислителем. Оказалось, что в переменных $(D/D_{st}, \varphi)$ скорости детонационной волны совпадают для смесей силан — воздух и водород — воздух.

4. Найдены аналитические представления зависимостей времени задержки воспламенения смесей силан — воздух и силан — кислород — аргон от концентраций компонентов, температуры и давления смеси в диапазонах $900 \div 2\,200$ К и $1 \div 10$ атм.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Britten J. A., Tong J., Westbrook C. K.** A numerical study of silane combustion // Twenty-Third Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Institute, 1990. — P. 195–202.
2. **Kondo S., Tokuhashi K., Takahashi A., Kaise M.** A numerical study of low temperature silane combustion // Combust. Sci. Technol. — 2000. — V. 159. — P. 391–406.
3. **Miller T. A., Wooldridge M. S., Bozzelli J. W.** Computational modeling of the $\text{SiH}_3 + \text{O}_2$ reaction and silane combustion // Combust. Flame. — 2004. — V. 137. — P. 73–92.
4. **NIST Chemistry WebBook.** — <http://webbook.nist.gov/>.
5. **Rutz L. K., Bockhorn H.** Theoretical study of the structure, properties and formation of SiO_2 clusters // Proc. of the European Combustion Meeting. — 2007. — P. 1–4.
6. **McLain A. G., Jachimowski C. J., Rogers R. C.** Ignition of $\text{SiH}_4\text{—H}_2\text{—O}_2\text{—N}_2$ behind reflected shock waves // NASA Technical Paper N 2114. — 1983.
7. **Petersen E. L., Crofton M. W.** Ignition and oxydation of dilute silane-oxydizer mixtures behind reflected shock waves // AIAA Conf. Paper 2002-3875. — 2002.
8. **Федоров А. В., Фомин П. А., Тропин Д. А.** Простая кинетика и структура детонационной волны в метановоздушной смеси // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 1. — С. 97–106.
9. **Фомин П. А., Федоров А. В., Чен Дж.-Р.** Управление параметрами взрыва силано-воздушной газовой смеси путем добавления химически инертных частиц // Материалы XIII Всерос. семинара «Динамика многофазных сред». — Новосибирск, 8–10 октября 2013 г. — С. 161–163.

Поступила в редакцию 20/II 2014 г.
