

пламени: с увеличением химической активности взвеси нормальные и, следовательно, турбулентные скорости пламени возрастают.

В заключение оценим числа  $Re$ , соответствующие переходу от ламинарного к турбулентному горению взвеси, полагая характерные значения радиуса зоны горения  $R(t^*)$ , видимой скорости  $v_b(t^*)$  равными таковым в точке  $t = t^*$ , соответствующей резкому изменению наклона зависимости  $R(t)$  (см. рис. 2, а), а вязкость  $\nu$  — вязкости холодного газа, т. е.  $Re = R(t^*)v_b(t^*)/\nu$ . По результатам различных опытов, в которых переход явно прослеживается,  $Re = 10^4 \div 10^5$ , что, в общем, соответствует переходу в газообразных горючих [8]. Более точные оценки затруднены, поскольку в газовзвесах, как и в газах, фиксируется не сам факт срыва устойчивости, а последующие стадии развития турбулентности.

Авторы благодарят А. Н. Золотко за полезные обсуждения и Н. А. Скрябину за помощь в проведении экспериментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Безродных, Л. В. Бойчук, Е. Н. Кондратьев и др. I Всесоюз. симп. по макрокинетике и химической газодинамике. Тезисы докладов. Т. 2, ч. 1. Алма-Ата, 1984.
2. Р. И. Нигматулин, П. Б. Вайнштейн. — В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
3. П. Б. Вайнштейн, Р. И. Нигматулин, В. В. Попов. ФГВ, 1980, 16, 5.
4. В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе, О. И. Мелихов. — В кн.: III Международная школа промышленных взрывов пыли. Тирава, 1982.
5. Г. М. Махвиладзе, О. И. Мелихов. Хим. физика, 1983, 2, 7, 991.
6. Я. К. Трошин, К. И. Щелкин. Изв. АН СССР. ОНТ, 1955, 9, 160.
7. Л. А. Гуссак, Е. Н. Спринчина, К. И. Щелкин. ФГВ, 1968, 4, 3, 358.
8. Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович и др. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
9. О. И. Лейнунский. ЖФХ, 1960, 34, 1, 177.
10. Э. П. Руманов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1971, 201, 1, 144.
11. В. Г. Шевчук, С. В. Горошин, Л. А. Клячко и др. ФГВ, 1980, 16, 1, 57.

Поступила в редакцию 20/VI 1985,  
после доработки — 7/II 1986

### О МЕХАНИЗМЕ И ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ГОРЕНИЯ КРЕМНИЯ В АЗОТЕ

А. С. Мукасьян, В. М. Мартыненко, А. Г. Мержанов,  
И. П. Боровинская, М. Ю. Блинов  
(Черноголовка)

Горение кремния в азоте с образованием нитрида кремния — важный, но малоизученный процесс. Возможные фильтрационные затруднения, связанные с транспортом азота в зону горения, диссоциация нитрида кремния, ограничивающая температуру процесса, плавление кремния в зоне прогрева, влияющее на тепло- и массоперенос, — все это делает картину горения богатой физико-химическими эффектами и интересной для исследования.

В данной работе экспериментально изучены закономерности горения кремния в азоте и развиты представления о механизме процесса на основе элементарных моделей горения 2-го рода (ЭМГ-II) и теории фильтрационного горения [1—4].

#### Методика эксперимента

Изучалось горение пористых образцов кремния в азоте в диапазоне давлений газа от 6 до 200 МПа. В экспериментах использовались порошки кремния (содержание основного вещества 99%, основные примеси: кислород 0,5%, железо 0,2%) и нитрида кремния (содержание основного вещества 98%, основные примеси: кислород 1,5%, железо 0,3%).

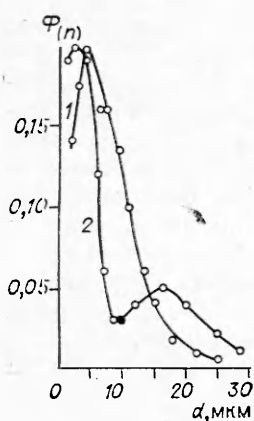


Рис. 1.

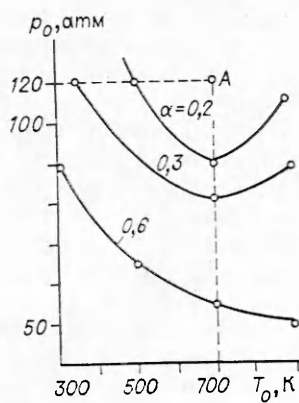


Рис. 2.

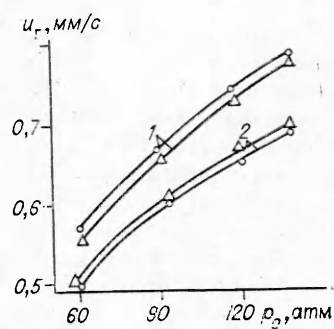


Рис. 3.

Дисперсность исходных порошков кремния и нитрида кремния показана на рис. 1, 2 ( $\Phi(n)$  — функция распределения частиц кремния и нитрида кремния по размерам). Порошки смешивались в заданных соотношениях ( $\alpha$  — относительное массовое содержание нитрида кремния в исходной смеси) в шаровой мельнице. Смесь прессовалась в цилиндрические образцы диаметром  $d_0 = 30$  мм с относительной пористостью  $\Theta_0 = 0,4$ . Образцы сжигались при начальных температурах  $T_0 = 300 \div 900$  К в бомбе постоянного давления [5] при давлении азота до 12 МПа и в реакторе высокого давления [6] в диапазоне от 20 до 200 МПа.

Температуры измеряли вольфрам-рениевыми термопарами (ВР — 5/20,  $d_T = 50$  мкм) [7]. Относительная ошибка при этом не превышала 5%. Среднюю скорость горения определяли с помощью двух термопар, расположенных на фиксированном расстоянии в верхней и нижней частях образца. За реперные точки на профилях температуры брались точки перегиба, соответствующие температуре плавления кремния. Определение стационарности горения проводилось по методике [8]. Относительная ошибка измерения скорости составила 7%. Для изучения фильтрационных характеристик определяли коэффициенты проницаемости исходных и конечных образцов [9]. С целью изучения механизма горения проводились эксперименты по закалке фронтов горения путем быстрого сброса азота из реактора. Из образцов готовили шлифы по методике [10]. Полученные структуры анализировали на рентгеновском микроанализаторе УСХА-733.

### Закономерности горения кремния в азоте

Для выяснения закономерностей и механизма горения кремния в азоте экспериментально определяли зависимости между основными параметрами горения: скоростью  $u_r$ , температурой  $T_r$  горения, конечной глубиной реагирования  $\eta_k$  и параметрами синтеза: начальными давлением  $p_0$  и температурой  $T_0$ , разбавлением кремния конечным продуктом — нитридом кремния  $\alpha$ .

На рис. 2 показаны пределы горения в системе кремний — азот на параметрической плоскости  $p_0 - T_0$  для разных  $\alpha$ . Каждая кривая для заданного значения  $\alpha$  разбивает плоскость параметров на две области: верхнюю, где имеет место процесс горения, и нижнюю, где горение не наблюдается. Отметим, что в исследуемом интервале  $T_0$  существует минимальное значение критического давления  $p_{0\text{кр}}^{\text{кр}}$  для  $\alpha \leq 0,3$ . Для  $\alpha \geq 0,5$ ,  $p_{0\text{кр}}^{\text{кр}}$  постоянно убывает с ростом  $T_0$ . В исследуемой области  $p_0$ ,  $T_0$  и  $\Theta_0 = 0,4$  устойчивого горения образцов неразбавленного кремния ( $\alpha = 0$ ) не наблюдалось. Дальнейшее сравнение параметров горения образцов с разным разбавлением проводится для значений  $p_0$  и  $T_0$ , соответ-

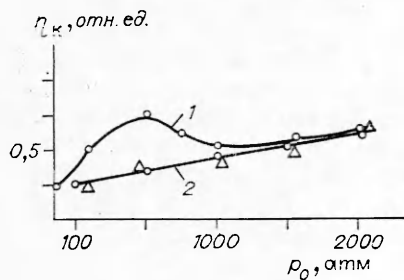


Рис. 4.

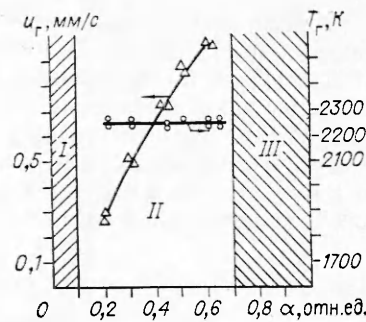


Рис. 5.

ствующих точке *A* (см. рис. 2), находящейся значительно выше пределов горения для любых  $\alpha$ .

Экспериментально установлено, что температура горения кремния в азоте не зависит от  $\alpha$  и монотонно увеличивается от 2200 К при  $p_0 = 6$  МПа до 2400 К при  $p_0 = 50$  МПа.

На рис. 3 показано изменение  $u_r$  от  $p_0$  для  $\alpha = 0,6$  (кривые 1) и 0,45 (2) и  $T_0 = 900$  (○) и 700 К (△). Наблюдается общий рост  $u_r$  с повышением  $p_0$ . Отметим некоторое увеличение  $u_r$  с ростом  $T_0$  для  $\alpha = 0,6$  и уменьшение для  $\alpha = 0,45$ .

На рис. 4 представлена зависимость глубины реагирования  $\eta_k = m_{np}/m_0$  (где  $m_{np}$ ,  $m_0$  — количество кремния, вступившего в реакцию и в исходной шихте; ○ — эксперимент, △ — теоретический расчет [15]) от  $p_0$ . Видно, что  $\eta_k$  «закаленных» образцов (кривая 2) монотонно растет вместе с  $p_0$ . Поведение зависимости  $\eta_k(p_0)$  для естественно остывших образцов (кривая 1) иное. Здесь наблюдается значительное отклонение от монотонности в диапазоне давлений 20–80 МПа.

Зависимости  $u_r(\alpha)$  и  $T_r(\alpha)$  показаны на рис. 5 ( $p_0 = 12$  МПа). Установлено, что в пределах ошибки измерения  $T_r$  не зависит от  $\alpha$  в диапазоне  $\alpha = 0,2 \div 0,65$  и равна  $2250 \pm 50$  К. В тоже время наблюдается значительный рост  $u_r$  с увеличением  $\alpha$ . Как отмечалось выше, получить устойчивое горение при  $\alpha \leq 0,1$  (область I) не удалось. Система также не горит в диапазоне исследуемых  $T_0$  и  $p_0$  при разбавлении инертным веществом более чем на 70% ( $\alpha \geq 0,7$ , область III).

На рис. 6 показана зависимость  $\eta_k(\alpha)$  (1 — естественно остывшие образцы; 2 — теоретический расчет [1]; 3 — закаленные образцы). Видно, что  $\eta_k$  увеличивается с ростом  $\alpha$ . Причем значения  $\eta_k$  для естественно остывших образцов больше, чем для «закаленных».

Для детального выяснения особенностей горения в системе кремний — азот, связанных с фильтрацией газа в зону горения, проведены дополнительные эксперименты. Измерены коэффициенты проницаемости  $K_{np}$  исходных и конечных образцов в зависимости от их начальной относительной пористости  $\Theta_0$  (рис. 7). Отметим значительное уменьшение  $K_{np}$  конечных образцов (рис. 7, 2) относительно исходных (рис. 7, 1), а также уменьшение  $K_{np}$  вместе с  $\Theta_0$ .

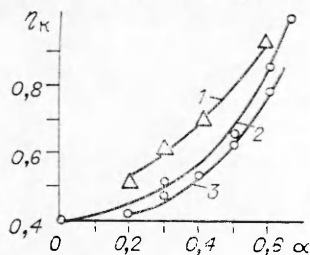


Рис. 6.

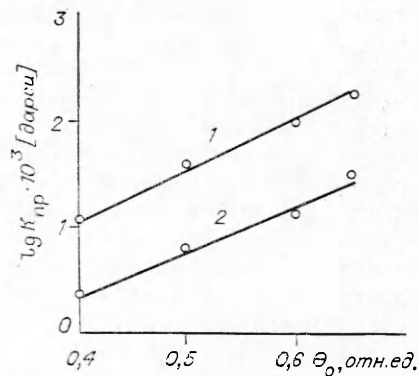


Рис. 7.

Кроме этого, проведены качественные эксперименты по следующей схеме: образец длиной 10 см наполовину запрессовывался в тонкий ( $\Delta = 0,5$  мм) кварцевый стакан и поджигался с открытого конца при максимально возможном для данного эксперимента давлении азота ( $p_0 = 12$  МПа). Фронт горения в таких условиях никогда не доходил до нижнего конца образца, а останавливался у верхнего края стакана. Если же вместо стакана взять цилиндр с открытым дном, то в этих же условиях горение проходило на всю длину образца.

### Влияние диссоциации нитрида кремния

Следует отметить, что полученные данные во многом хорошо согласуются с выводами работы [1], в которой рассматривалась элементарная модель горения 2-го рода — модель высокотемпературной диссоциации. Согласно последней, ведущей температурой горения системы является температура диссоциации продукта реакции, которая зависит от давления паров газообразного реагента  $p_0$  и не зависит от разбавления шихты инертным веществом.

Характерная особенность нитрида кремния — его диссоциация до плавления. Согласно [11], нитрид разлагается на жидкофазный кремний и газообразный азот. А температура, при которой давление насыщенных паров достигает величины 0,1 МПа, согласно разным литературным источникам, лежит в интервале 2000—2200 К [12—13]. Характерные значения  $T_r$ , полученные в настоящей работе, в зависимости от  $p_0$  лежат в диапазоне 2250—2500 К. Нам не удалось найти экспериментальных сведений по равновесным температурам диссоциации нитрида кремния для  $p_0 = 1$  МПа. Экстраполяция данных по  $T_{дис}$  на высокие давления [12] дает для  $p_0 = 10$  МПа температуру, на 100—150 К превышающую величины  $T_r$ , полученные в нашей работе. Это расхождение можно объяснить как приближенностью экстраполяции, так и тем, что давление азота над поверхностью образующегося нитрида кремния в зоне горения меньше, чем  $p_0$ , за счет реакционного поглощения азота [14]. Экспериментальные значения  $\eta_k$  «закаленных» образцов (см. рис. 4, 2) близки к теоретически равновесным, вычисленным по [15].

Таким образом, из сравнения экспериментальных и равновесных значений  $T_r$  и  $\eta_k$  следует, что процесс горения кремния в азоте термодинамически равновесный и может быть описан с точки зрения модели высокотемпературной диссоциации. Этот вывод подтверждает зависимость  $\eta_k(\alpha)$ , представленную на рис. 6. Видим хорошее совпадение экспериментальных данных и оценочного расчета, проведенного по формуле (8) работы [1], полученной в рамках данной модели. Превышение значений  $\eta_k$  для естественно остывших образцов над теоретическим расчетом объясняется наличием зоны догорания, что также характерно для элементарной модели 2-го рода. Наличием зоны догорания обусловлено изменение  $\eta_k$  с ростом  $p_0$  для естественно остывших образцов (см. рис. 4, 1). При остывании идет дореагирование образцов, так как температура становится меньше  $T_{дис}$ . Скорость догорания лимитируется тепло- и массопереносом. При  $p_0 \geq 100$  МПа образец остывает так быстро ( $u_{ост} \sim 100$  град/с), что не успевает доазотироваться, в то же время при  $p_0 < 30$  МПа,  $u_{ост} \sim 10$  град/с эффект догорания значителен. Основные параметры, регулирующие скорость горения:  $p_0$  и  $\alpha$ . Ускорение горения с ростом  $p_0$  связывается с повышением  $T_r$ . Экспериментальные результаты качественно совпадают с этим выводом (см. рис. 3). Объяснить с позиции данной модели полученные экспериментальные результаты по зависимостям  $u_r(\alpha)$  и  $T_0(\alpha)$  нельзя (см. рис. 3 и 5). Согласно [1],  $u_r$  падает или, по крайней мере, остается постоянной с увеличением  $\alpha$  и растет с повышением  $T_0$ .

Как отмечалось выше, в исследуемой системе существуют еще два процесса: фильтрация газа в зону горения и плавление кремния в зоне прогрева, которые могут влиять на закономерности горения.

## Фильтрационное горение

В работах [16—18] экспериментально и теоретически изучалось горение пористых образцов металлов в газообразном азоте. В них определен общий подход к изучению горения в системе газ — твердое тело, который состоит в следующем.

1. Основной фактор, влияющий на механизм горения, — наличие достаточного количества окислителя в порах для поддержания процесса горения без дополнительного подвода газа за счет фильтрации. На рис. 8 представлена зависимость величины  $M$ , равной отношению количества азота в порах образца к количеству азота, необходимому для полного превращения шихты в нитрид кремния, от начального давления азота при  $T_0 = 1300$  К для различных  $\Theta_0$  и  $\alpha$  ( $\Theta_0$ : 1, 2, 4 — 0,65, 3 — 0,6, 5, 6 — 0,4;  $\alpha$ : 1, 3, 5 — 0,6, 2 — 0,4, 4, 6 — 0). Расчет проводился по уравнению состояния реального газа [19]. Температура выбрана из того, что необходимо оценить количество азота в порах в зоне прогрева, а согласно [20], реакция образования нитрида кремния идет с заметной скоростью при  $T \geq 1300$  К.

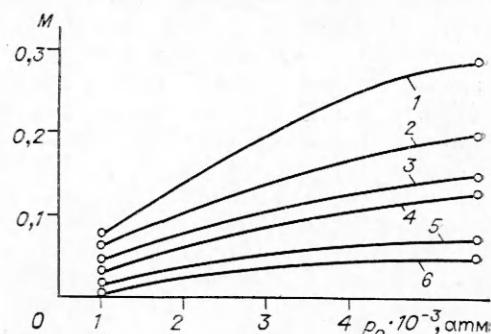


Рис. 8.

Как видно из рис. 8, даже при  $p_0 = 50$  МПа количество азота в порах не превышает 0,3 от необходимого для наиболее разбавленной шихты ( $\alpha = 0,6$ ). Сравнивая величины  $M$  и характерные значения  $\eta_k$  (см. рис. 4 и 6), видим, что  $M < \eta_k$ . Причем неравенство выполняется и для «закаленных» образцов. Следовательно, можно сделать вывод, что «внешний» азот участвует в реакции как на стадии распространения волны, так и на стадии догорания, и для системы кремний — азот имеет место фильтрационное горение. Это подтверждает и исследование пределов горения (см. рис. 2): установлено, что для любых  $\alpha$  существует  $p_0^{кр}$ .

2. Если окислителя недостаточно (что и имеет место для рассматриваемой системы), то важным становится вопрос о направлении потока фильтрационного газа. Эксперименты по измерению  $K_{пр}$  исходных и конечных образцов (см. рис. 7) показывают, что газу значительно легче проходить через несгоревшую часть образца, т. е. навстречу фронту. Данный вывод наглядно подтверждает эксперимент с запрессовкой образца в кварцевый стакан и цилиндр.

3. Далее, требуется выяснить, является ли фильтрация лимитирующим процессом на стадии распространения фронта, т. е. происходит ли горение в фильтрационном режиме. Согласно [18], фильтрационное горение с подводом окислителя через несгоревшую часть образца в зависимости от соотношения между скоростями горения и фильтрации  $u_\phi$  может протекать в двух режимах. Если  $r_0 = u_r^2 / u_\phi^2 < 1$ , то имеем режим полного превращения ( $\eta_k = 1$ ). Если  $r_0 = u_r^2 / u_\phi^2 > 1$ , реализуется режим неполного превращения ( $\eta_k < 1$ ) и фильтрация лимитирует процесс. Как показано в [18], во втором режиме глубина превращения сильно зависит от разбавления шихты инертным продуктом, что объясняется уменьшением  $u_r$  и при прочих равных условиях выравниванием  $u_r$  и  $u_\phi$  (увеличением  $\eta_k$ ). На рис. 5 и 6 видно, что  $\eta_k$  действительно повышается с ростом  $\alpha$ , но при этом резко увеличивается и скорость горения. Данное противоречие с учетом малых абсолютных скоростей горения и высоких газовых давлений позволяет сделать вывод о том, что фильтрационный подвод азота в волну горения не лимитирует процесс и этим механизмом нельзя объяснить наблюдаемые закономерности горения.

### Влияние плавления кремния

В системе кремний — азот наряду с диссоциацией существует еще один фазовый переход — плавление кремния  $T_{пл} = 1707$  К. Для выяснения вопроса о том, в какой зоне волны горения происходит плавление кремния, проведены исследования методом локального рентгеноспектрального анализа структур «закаленных» образцов. Показано, что существует зона волны горения, содержащая только расплавленный кремний, а реакция образования нитрида идет при более высокой температуре. Обнаружено, что в этой зоне происходит коагуляция (слияние) частиц кремния (рис. 9). Существование крупных частиц ( $d_{ч} \sim 40$  мкм) и даже пленок ( $d_{ч} \sim 500$  мкм) кремния видны на рис. 9, а ( $\alpha = 0,3$ ). При  $\alpha > 0,6$  значительного увеличения среднего размера частиц не обнаружено (рис. 9, б). На рис. 10 даны сравнительные распределения частиц кремния по размерам в зоне прогрева.

Из полученных данных можно сделать вывод, что наличие жидкого кремния в зоне прогрева приводит к коагуляции частиц реагента. Но тогда в зону реакции будут поступать частицы кремния не с тем распределением по размерам, что было заложено в исходном составе, а с дисперсностью, полностью сформированной в зоне прогрева в процессе коагуляции. С другой стороны, понятно, что разбавление легкоплавкого реагента (кремния) тугоплавким инертным веществом (нитридом кремния), который не смачивается расплавом, приведет к затруднению процесса слияния жидких частиц. (Известно, что краевой угол смачивания жидким кремнием нитрида кремния равен  $130^\circ$  [21].) Следовательно, величина разбавления, кроме всего прочего, в значительной мере влияет на дисперсность частиц, вступающих в реакцию. Причем, чем больше  $\alpha$ , тем меньше диаметр в зоне реакции. И если теперь предположить, что реакция образования нитрида кремния идет через пленку продукта [22] или лимитируется размером частиц реагента по другим причинам, то становятся понятными полученные экспериментальные данные. Скорость горения растет вместе с  $\alpha$  за счет уменьшения среднего диаметра частиц, вступающих в реакцию с азотом (см. рис. 5). С этим же эффектом

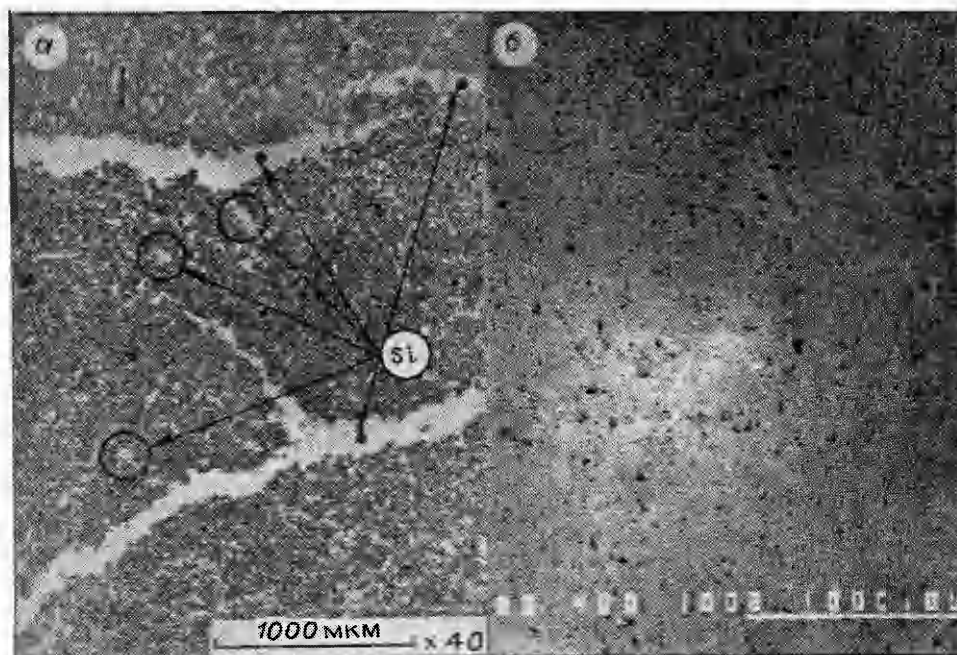


Рис. 9.



коагуляции, очевидно, связаны уменьшение скорости горения с ростом  $T_0$  (см. рис. 3) и сужение области пределов горения для систем с малым разбавлением ( $\alpha < 0,5$ ).

### Выводы

1. Диссоциация продукта реакции — нитрида кремния — приводит к резкому торможению тепловыделения в зоне горения. Ведущей температурой горения является температура диссоциации нитрида. Глубина реагирования в зоне реакции меньше единицы. Существуют широкие области догорания. Закономерности горения качественно описываются моделью высокотемпературной диссоциации.

2. Плавление кремния в зоне прогрева приводит к коагуляции исходных частиц реагента. Увеличение характерного размера частиц, входящих в зону реакции, вызывает затруднение в протекании реакции азотирования. Эффект структурного — «коагуляционного» — торможения горения необходимо учитывать при объяснении закономерностей горения кремния в азоте.

3. Фильтрационное горение в системе происходит с подводом газа через несгоревшую часть образца. В рассматриваемом диапазоне давлений ( $p_0 = 10 \div 20$  МПа) и относительных плотностей ( $\Theta_0 = 0,4$ ) фильтрация не лимитирует процесс.

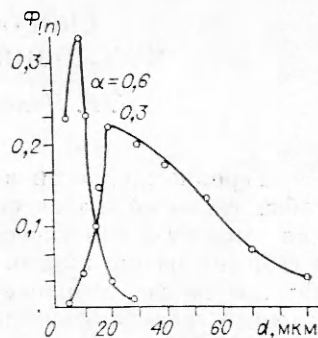


Рис. 10.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1977, 233, 6, 1130.
2. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. С. Сеплярский. ФГВ, 1976, 12, 3, 323.
3. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Докл. АН СССР, 1972, 206, 4, 905.
4. Э. В. Агабабян, С. Л. Харатян, М. Д. Нерсисян и др. ФГВ, 1979, 15, 4, 3.
5. А. Ф. Беляев, Н. П. Бахман. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967, 205.
6. В. Н. Ратников, В. К. Эрман. — В кн.: Проблемы технологии горения/Под ред. А. Г. Мержанова. Т. 2. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1981.
7. В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1978, 14, 5, 79.
8. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1973, 208, 4, 892.
9. А. Ф. Беляев, В. К. Боболев и др. Переход горения конденсированных систем во взрыв. М.: Наука, 1973.
10. В. А. Батырев. Рентгеноспектральный электроннозондовый микроанализ. М.: Металлургия, 1982.
11. В. В. Аверин, А. В. Ревякин, В. И. Федорченко. Азот в металлах. М.: Металлургия, 1976.
12. Г. В. Самсонов. Неметаллические нитриды. М.: Металлургия, 1969.
13. G. Agte, K. Moers. Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie, 1931, 198, 233.
14. В. М. Мартыненко. Тез. докл. 1-го Всесоюз. симп. по макрокинетике и химической газодинамике. Т. 2, ч. I. Алма-Ата, 1984.
15. А. Г. Мержанов, М. М. Китаин, У. И. Гольдшлегер и др. Докл. АН СССР, 1977, 237, 2, 391.
16. А. Н. Питюлин. — В кн.: Кинетика физико-химических реакций. Черноголовка, 1977.
17. В. Э. Лорян, И. П. Боровинская. Порошковая металлургия, 1978, 11, 42.
18. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. С. Сеплярский. Теория фильтрационного горения пористых металлических образцов. Препринт, Черноголовка, 1977.
19. Д. С. Цикинс. Плотные газы. М.: Химия, 1977.
20. K. L. Huettinger. High temperature — high pressure 1970, 2, 1, 83.
21. А. Д. Панасюк, Г. К. Козина, В. К. Казаков. — В кн.: Высокотемпературные карбиды. Киев: Наукова думка, 1975.
22. S. Biswas. High temperature — high pressure, 1980, 12, 1, 81.

Поступила в редакцию 11/VI 1985,  
после доработки — 20/1 1986