

Неучет теплообмена между газовой и к-фазами в пологе леса приводит к существенному (количественному и качественному) изменению результатов, в связи с чем для описания перехода необходимо привлечение уравнения баланса тепла для конденсированной фазы. Учет излучения пламени низового пожара приводит к увеличению темпа прогрева и испарения влаги из ЛГМ и тем самым уточняет временные оценки по переходу низового пожара в верховой. Дальнейшее изучение процесса перехода требует исследования роли основных определяющих параметров (загодерживание ЛГМ, высота нижней кромки полога, высота пламени и т. п.), которые в данной работе принимались неизменными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гришин А. М. Математические модели лесных пожаров.— Томск: ТГУ, 1980.
2. Гришин А. М. // Механизм распространения лесных пожаров и вопросы внедрения результатов исследований в практику.— Томск: ТГУ, 1984.
3. Гришин А. М., Грузин А. Д., Зверев В. Г. ФГВ, 1985, 21, 1, 11.
4. Конев Э. В. Физические основы горения растительных материалов.— Новосибирск: Наука, 1977.
5. Исаков Р. В. // Лесные пожары и их последствия.— Красноярск: ИЛПД СО АН СССР, 1985.
6. Моршин В. Н. Автореф. дис. ... канд. техн. наук.— Л.: ЛПИ, 1986.
7. Роди В. // Методы расчета турбулентных течений.— М.: Мир, 1984.
8. Зигель Р., Хауэлл Дж. Теплообмен излучением.— М.: Мир, 1975.
9. Кутателадзе С. С. Основы теории теплообмена.— М.: Атомиздат, 1979.
10. Orlanski I. J. Comp. Phys., 1976, 21, 3, 251.
11. Granville P. J. Ship. Research, 1985, 29, 4, 223.
12. Патанкар С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости.— М.: Энергоатомиздат, 1984.
13. Алексеев Н. Н., Фомин А. А. // Моделирование в механике.— Новосибирск, 1988.— Т. 1(18), № 5.

г. Кемерово

*Поступила в редакцию 22/VI 1988,
после доработки — 27/XI 1988*

УДК 546

*А. С. Мукасян, Б. В. Степанов, Ю. А. Гальченко,
И. П. Боровинская*

О МЕХАНИЗМЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НИТРИДА КРЕМНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ КРЕМНИЯ В АЗОТЕ

Горение неорганических соединений отличается высокими значениями и градиентами температур, давлений, малыми характерными временами [1]. Отсутствие удовлетворительных методов экспериментального изучения этих процессов сильно ограничивает возможности исследования механизма горения таких систем.

В настоящей работе сделана попытка анализа механизма физико-химических превращений в волне синтеза при горении кремния в азоте (система $\text{Si} + \text{N}_2$) по результатам последовательного изучения микроструктур исходной шихты, промежуточных и конечных продуктов синтеза. Показано, что на основе исследования эволюции микроструктуры и ее особенностей возможно построение физической модели этого явления.

Методика исследований

Характеристики исходных реагентов, способ подготовки шихты и параметры синтеза подробно описаны в [2]. Здесь лишь отметим, что промежуточные состояния реагирующей системы получались «закалкой» путем быстрого (~ 1 с) удаления газообразного реагента (N_2) из объема,

© 1990 Мукасян А. С., Степанов Б. В., Гальченко Ю. А., Боровинская И. П.

приводящего к остановке фронта горения. Этот методический прием позволяет получить качественно адекватную картину сложных процессов образования микроструктуры конечного продукта при горении кремния в азоте. Изменения в химическом и фазовом составах «закаленной» волны, а также в микроструктуре продуктов в данном случае сведено к минимуму, поскольку мала растворимость N_2 в Si (0,01 % при 1700 К [3]) и практически отсутствует область гомогенности у конечного продукта реакции — нитрида кремния (Si_3N_4) [4].

При экспериментальных исследованиях исходный порошок кремния, конечный продукт и промежуточные пробы, отобранные из разноудаленных относительно погашенного фронта горения точек образца, подвергались химическому, рентгенофазовому и качественному рентгеноспектральному анализам. Подробно изучалась их морфология методом растровой электронной микроскопии.

Морфологические особенности структурообразования

Дисперсность исходного порошка кремния составляла $1 \div 15$ мкм, средний диаметр частиц 6 мкм и удельная поверхность $1,0$ м²/г при ярко выраженной морфологической неоднородности (рис. 1, а). Обнаружены частицы как в виде плоских n -угольников с гладкой поверхностью (рис. 1, б), так и округлые с более развитой поверхностью (рис. 1, в). Но при этом все они равноосные: не имеют каких-либо выделенных направлений в своей конфигурации.

Как показал рентгенофазный анализ, при химическом взаимодействии кремния с азотом в условиях стационарного горения [2] Si_3N_4 образуется практически только высокотемпературной β -модификации (>98 %) с малым массовым содержанием примесного кислорода (0,5 %). Частицы продукта морфологически однородны (рис. 2, а), с явной анизотропией формы. В зависимости от условий эксперимента геометрический параметр, характеризующий отношение длины частицы l к ее диаметру d , меняется от 5—6 (рис. 2, б) до 50 и более (рис. 2, в). На рис. 2, б представлены наиболее полно все особенности морфологии частиц нитрида. Это кристаллы с $l/d \sim 10$, с правильным шестигранным в сечении и незаостренной вершиной, где видны каплеподобные образо-

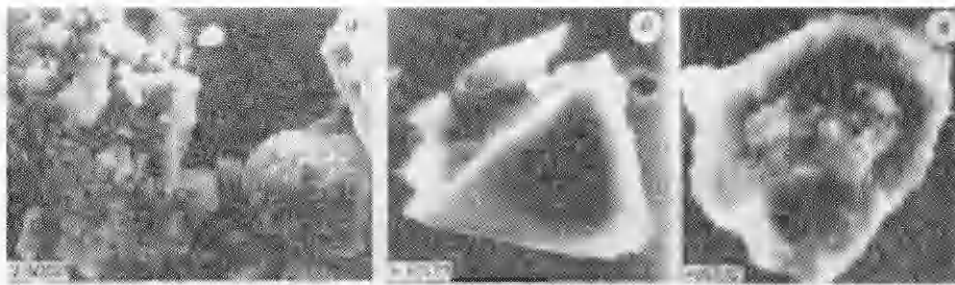


Рис. 1. Микроструктура исходного порошка кремния (зона I).

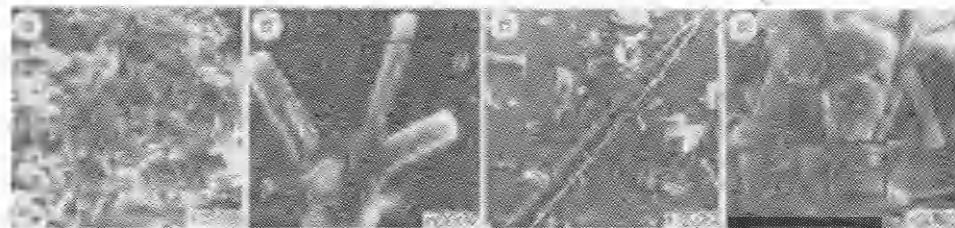


Рис. 2. Особенности микроструктуры конечного продукта горения Si_3N_4 β -фазы (зона IV).

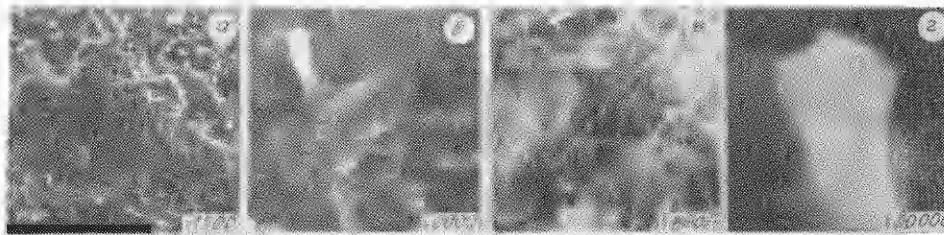


Рис. 3. Характерная микроструктура порошка на начальном этапе образования нитрида (зона II).

вания (области 1 и 2). На рис. 2, г наряду с четкой огранкой показана существенная особенность образования кристаллов — двойникование, т. е. рост одного кристалла с грани другого (области 1 и 2). На частицах с $d < 1$ мкм огранки не наблюдалось. Многочисленные исследования изменения морфологии частиц по мере удаления от погашенного фронта горения позволили условно выделить четыре зоны, отличающиеся индивидуальными структурными особенностями.

В зоне I частицы кремния не претерпели каких-либо видимых изменений относительно исходного состояния, температура здесь $T \leq 1000$ К.

В зоне II поверхность частиц кремния заметно меняется (рис. 3, а). Она становится более развитой; появляются многочисленные поры и ватообразный налет на поверхности. По мере продвижения вглубь (в сторону погашенного фронта) указанные изменения носят все более выраженный характер. В конце зоны на частицах Si появляются отростки, не имеющие преимущественной пространственной ориентации (рис. 3, б) с характерными утолщениями на вершине (рис. 3, г). При этом форма самих частиц сохраняется в виде равноосных многогранников. Следы плавления отсутствуют. В случае более медленного удаления азота (10 с) из реакционного объема в начале зоны II обнаружены длинные нитевидные кристаллы (рис. 3, в). Рентгенофазовый анализ пробы отсюда показал наличие α -фазы Si_3N_4 .

Зона III отличается наиболее интенсивными морфологическими и структурными изменениями. Здесь наряду с еще присутствующими пористыми частицами Si появляются уже сформировавшиеся кристаллы (рис. 4, а). Такой переход, при котором не удается обнаружить промежуточных морфологических состояний, присущ мелкодисперсной фракции с $d < 5$ мкм. На частицах Si с $d > 10$ мкм наблюдается дальнейшее увеличение количества отростков, начало образования которых замечено в конце зоны II (рис. 4, б). Участки частиц кремния, свободные от от-

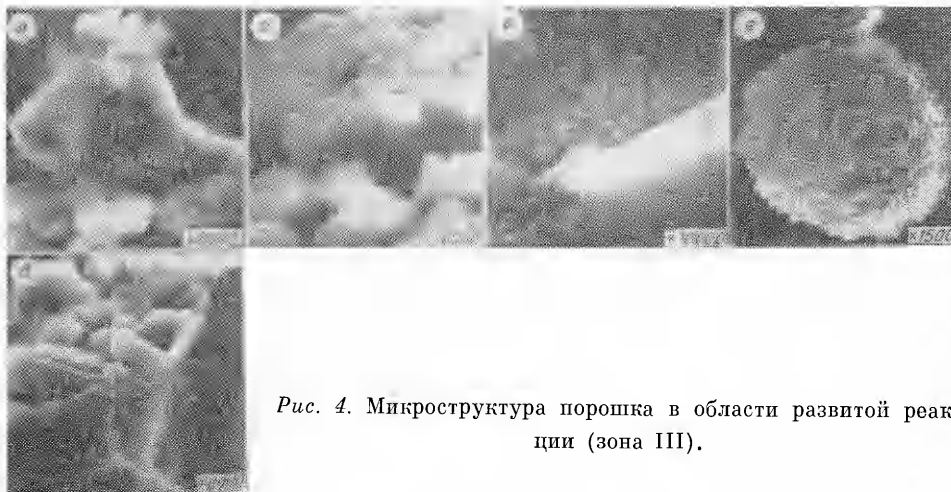


Рис. 4. Микроструктура порошка в области развитой реакции (зона III).

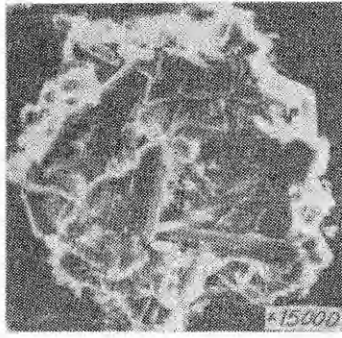


Рис. 5. Конгломерат частиц β -фазы Si_3N_4 (зона IV).

ростков, имеют очень развитую поверхность (рис. 4, *в*). При дальнейшем продвижении по направлению возрастания глубины реагирования отростки образуются еще более интенсивно, растут (рис. 4, *з*), у них появляется огранка. На рис. 4, *д* показана расколотая частица, ранее представленная на рис. 4, *г*. Видна ее внутренняя часть — чистый кремний, с поверхности которой растут кристаллы Si_3N_4 . При сравнении рис. 4, *б* и *д* прослеживается динамика роста кристаллов.

В зоне IV микроструктура аналогична микроструктуре конечного продукта, получаемого без «закалки». Мелкодисперсная фракция кремния переходит непосредственно в одиночные кристаллы нитрида, а крупнодисперсные частицы Si — в конгломераты нитрида кремния (рис. 5).

Механизм роста кристаллов

Полученные экспериментальные результаты по структурообразованию Si_3N_4 в режиме горения могут служить основанием для определения механизма роста этих кристаллов. Известно [5], что кристаллы с $l/d > 10$, называемые игольчатыми, образуются преимущественно из газовой фазы, но не исключается при этом и возможность их роста из твердой и жидкой фаз [6].

Твердофазный механизм в рассматриваемых условиях не может объяснить происходящих явлений, прежде всего по причине малых характерных времен процесса образования Si_3N_4 в режиме горения (10—100 с). Малый коэффициент твердофазной диффузии не в состоянии обеспечить наблюдаемые скорости роста кристаллов (до 1 мкм/с). Кроме того, практически весь синтез происходит при температуре выше температуры плавления ($T_r \approx 2200^\circ\text{C}$, $T_{пл} \approx 1400^\circ\text{C}$), а скорость изменения температуры на участке прогрева составляет 10^2 град/с [2].

Предположение о возможности роста частиц нитрида кремния за счет кристаллизации из жидкой фазы тоже, на наш взгляд, лишено оснований, поскольку, как уже отмечалось, растворимость N_2 в Si очень мала и при этом, согласно диаграмме состояния, не могут получиться какие-либо нестехиометрические соединения. В [7] при азотировании жидкого кремния установлен параболический закон скорости химического взаимодействия. Оценки, выполненные по данным этой работы, показывают, что пленки нитрида, которые могут образовываться по этому механизму за характерные времена процесса горения, не превышают 0,5 мкм, что значительно меньше размеров кристаллов Si_3N_4 . А главное, жидкофазный механизм не позволяет удовлетворительно объяснить морфологические особенности: очень длинные (до 100 мкм) с четкой огранкой кристаллы β - Si_3N_4 ; игольчатые частицы α - Si_3N_4 в «холодных» участках зоны II; существование рыхлого ватообразного кремния в зонах II, III; отсутствие следов оплавления частиц кремния и др.

Рассмотрим возможность газофазного механизма образования конечного продукта в режиме горения. Прежде всего следует показать, каким образом кремний, имеющий низкое равновесное давление паров $p_p \approx 10^{-4}$ атм при $T \approx 2000$ К, переходит в газовую фазу. Это может произойти, во-первых, за счет собственного испарения частиц. Так, согласно кинетической теории газов [8], в неравновесных условиях число молекул, испарившихся с единицы поверхности капли радиусом r в среду инертного газа (оценка сверху), со стоком частиц, находящихся на рас-

стоянии R от ее центра, определяется по формуле

$$J \approx -\alpha \frac{(p(R) - p_p)/(2\pi mkT)^{1/2}}{1 + \alpha (kT/2\pi m)^{1/2} r^2 (R - r - \Delta)/DR (r + \Delta)},$$

где Δ — длина свободного пробега испарившейся частицы; α — коэффициент аккомодации; D — коэффициент диффузии газообразного кремния.

Предполагая, что стоком испарившихся частиц Si в азоте является реакция на зародышах Si_3N_4 , находящихся в соседнем пространстве пор ($R \approx 2r$), можно оценить скорость испарения в данном случае:

$$J \approx \frac{p_p/(2\pi mkT)^{1/2}}{1 + (kT/2\pi m)^{1/2} r/2D}.$$

В числителе стоит скорость испарения частиц в вакуум, второе слагаемое в знаменателе учитывает диффузию испарившихся частиц в инертный газ. Подставляя характерные параметры процесса, получаем $J \approx 2 \cdot 10^{-3}$ кг/(м² · с), что в пересчете на диаметр испарившейся частицы за 10 с дает $r = Jt/\rho_{\text{Si}} \approx 10$ мкм, т. е. даже за счет самоиспарения все частицы Si с $r < 10$ мкм успевают перейти в газовую фазу.

Во-вторых, следует сказать и о возможности перехода кремния в газовую фазу за счет образования летучей монооксида (SiO_r). Такой переход возможен либо за счет кислорода, имеющегося в газообразном азоте, либо за счет его присутствия в исходном кремнии в виде пленки SiO_2 . В работе [9] проанализированы эти возможности для условий реакционного спекания кремния. Аналогично можно показать, что в условиях волны горения может образоваться значительное количество монооксида кремния (10^{-3} — 10^{-4} атм). Но при этом скорость азотирования Si будет определяться потоком кислорода из реакционной зоны, который будет очень мал или даже отрицательным.

До сих пор известны два механизма роста нитевидных кристаллов из газовой фазы: непосредственно за счет превращения пар — кристалл (ПК), в основу которого положено представление о винтовой дислокации, выходящей на растущую поверхность и образующей самовоспроизводящуюся ступень, и механизм пар — жидкость — кристалл (ПЖК), отличающийся тем, что между паром и растущим кристаллом существует прослойка жидкости, в которой растворен кристаллизующийся материал [10]. Согласно [5, 11, 12], при получении нитевидных кристаллов химического соединения растворителем часто служит один из реагентов. Так, в случае выращивания усов карбида кремния таким растворителем служит кремний [12]. Поэтому в таких системах необязательно для реализации механизма ПЖК вводить добавки, образующие легкоплавкие эвтектики с одним из реагентов.

Существуют два основных признака [5], отличающих механизм ПК от ПЖК: 1) сильная зависимость роста кристаллов по механизму ПЖК от разного рода добавок-растворителей; 2) наличие характерной глобулы на вершине растущего кристалла. Рассмотрим их проявление в данном случае.

С целью исследования причин изменения удельной поверхности частиц Si проведен модельный эксперимент: в засыпку порошка кремния поместили зеркально отполированную пластину кремния так, чтобы часть ее находилась вне засыпки, и после синтеза исследовали различные участки поверхности пластины.

На рис. 6, а показана поверхность наиболее удаленной от засыпки части пластины (2 см). Видно небольшое количество белых образований. На рис. 6, б представлена поверхность, находившаяся на расстоянии 1 см под засыпкой. Результаты качественного рентгеноспектрального анализа на содержание тяжелых ($M > 10$) элементов в светлых включениях показывают повышенное содержание железа, кальция и цинка. По данным химического анализа, именно эти элементы являются характерными примесями кремния. Поверхность пластины в зоне, удаленной на 0,5 см

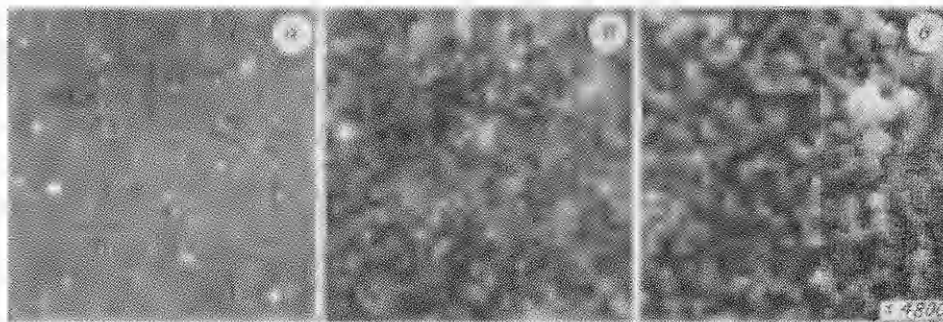


Рис. 6. Эволюция микроструктуры поверхности пластин кремния.

от поверхности засыпки (рис. 6, *в*), занята отростками новой фазы. Рентгенофазовый анализ этой части показал присутствие нитрида кремния. Таким образом, центры, в которых начинает происходить изменение поверхности частиц кремния, а, возможно, и зародышеобразование новой фазы, связаны с присутствием таких элементов, как Fe, Ca, Zn.

На рис. 7 представлена зависимость скорости горения в системе $\text{Si} + \text{N}_2$ от концентрации добавок алюминия. Видно, что u_T возрастает более чем в 7 раз при добавлении 2% алюминия. Такой эффект вряд ли можно объяснить энергетическим вкладом реакции $\text{Al} + \text{N}_2$ в общий тепловой источник процесса. В работе [5] отмечалось, что Al может быть хорошим растворителем для кремния в случае роста кристаллов Si по механизму ПЖК. И именно этим, на наш взгляд, объясняются отмеченные увеличения скорости горения.

Характерные глобулы, образующиеся на вершинах нитевидных кристаллов, представлены на рис. 8. На рис. 8, *а* отчетливо видны глобулы на частице Si_3N_4 при добавке 2% Al в шихту. Качественный рентгеноспектральный анализ глобул показал присутствие в них Si и Al. На рис. 8, *б* видны глобулы на частицах, полученных с добавкой никеля (светлые образования на концах кристалла). Характерные «шапочки» на нитевидных кристаллах нитрида кремния, полученных при горении в системе $\text{Si} + \text{N}_2$ с большим содержанием (>5%) кислорода в виде SiO_2 , показаны на рис. 8, *в*.

В системе кремний — азот с содержанием кислорода <1% лишь на ранней стадии удается обнаружить аналогичные утолщения на вершинах кристаллов (рис. 8, *г*) и только в случае «закалки». Для стабильного существования капли раствора азота в кремнии (или его эвтектики с Fe, Ca, Zn, Al), согласно [13], должно выполняться условие: $\Delta J_{\text{Si}} = \Delta J_{\text{N}_2}$, где $\Delta J_{\text{Si, N}_2}$ — разность потоков испарения и конденсации соответственно кремния и азота в капле. В зависимости от состава газовой фазы и других условий кристаллизации здесь возможны варианты:

- 1) $\Delta J_{\text{Si}} \gg \Delta J_{\text{N}_2}$ — капля непрерывно увеличивается в размерах;
- 2) $\Delta J_{\text{Si}} \gtrsim \Delta J_{\text{N}_2}$ — будут расти конические расширяющиеся к вершине кристаллы;
- 3) $\Delta J_{\text{Si}} \lesssim \Delta J_{\text{N}_2}$ — конические сужающиеся к вершинам кристаллы;
- 4) $\Delta J_{\text{Si}} \ll \Delta J_{\text{N}_2}$ — капли исчезают, расходуясь на достройку.

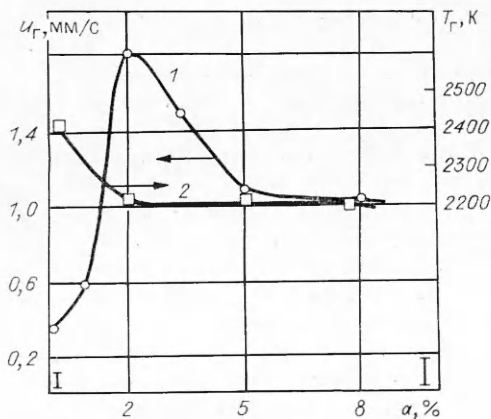
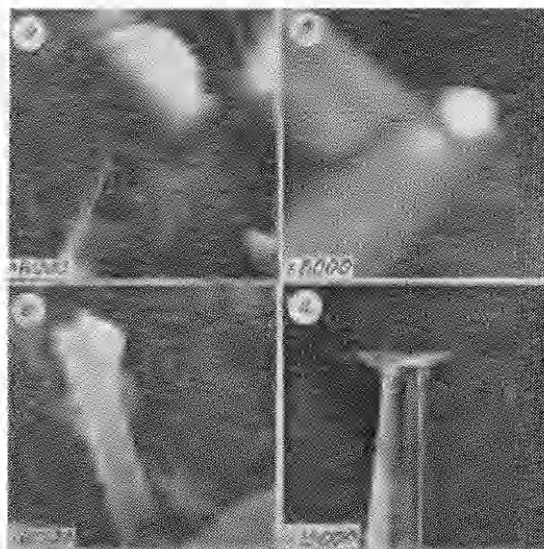


Рис. 7. Зависимости скорости (1) и температуры (2) горения от содержания алюминия в исходном кремнии; $p_0 = 800$ атм.

Рис. 8. Микроструктура вершин растущих нитевидных кристаллов Si_3N_4 .



При малых парциальных давлениях газообразного кремния всего вероятнее реализуются случаи 4 и 3, поэтому наблюдаются конические, сужающиеся кверху кристаллы (см. рис. 8, б) и полное исчезновение капли.

Аргументированный выбор газофазного пути, как наиболее вероятного, позволяет объяснить и все имеющиеся экспериментальные данные по особенностям структурообразования. Так, огранка нитевидных кристаллов согласуется с представлениями о развитии процесса по механизму ПЖК [5, 10]. Этому процессу свойственны и высокие скорости (1 мкм/с) роста и эффект двойникования. Понятно и появление нитей $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ в зоне II в случае «закалки»: газообразный кремний, находясь в пространстве пор (попадая туда за счет испарения частиц в порах и за счет диффузии), при «закалке» конденсировался с одновременным образованием нитрида. Эти представления позволяют понять и ватоподобную структуру сконденсировавшегося при «закалке» кремния, и увеличение удельной поверхности частиц Si за счет испарения и роста нитевидных кристаллов в месте образования первичных зародышей.

Модель горения кремния в азоте

Рассмотрим структуру стационарной волны горения пористого образца кремния в азоте. Волновой температурный профиль можно разбить на несколько зон.

Зона I — зона прогрева. Кристаллический скелет состоит из частиц кремния; поровое пространство заполнено азотом; вследствие низких температур давление паров кремния ничтожно, скорость реакции образования Si_3N_4 чрезвычайно мала.

Зона II — область ведущей стадии, переходная между зоной прогрева и зоной развитой реакции (III). Температура здесь выше. Зона II состоит из испаряющихся частиц Si и небольшого числа кристаллов Si_3N_4 ; в порах находится азот и пары кремния. Интенсивность реакции невелика и лимитируется в основном кинетическими факторами (низкие температуры и парциальное давление паров Si, малое количество зародышей новой фазы и др.), скорость потребления азота мала, а его плотность в зонах I и II практически не отличается.

Зона III — область интенсивной реакции — состоит из испаряющихся частиц Si и растущих кристаллов Si_3N_4 . Скорость образования нитрида много больше, чем в зоне II, и определяется переносом паров кремния от частиц Si к кристаллам Si_3N_4 (диффузионная область реакции), $\rho_{\text{N}_2}(\text{III}) \ll \rho_{\text{N}_2}(\text{I})$.

Особый вопрос состоит в том, как возникают зародыши Si_3N_4 в зонах I и II, так как первоначальный порошок кремния не содержит нитрида. По нашему мнению, механизм зародышеобразования следующий. Градиент температуры здесь создает градиент давлений, под воздействием которого возникает течение газа вдоль пористого образца, направленное от фронта реакции. Фильтрующийся из горячей области газ со-

держит пары кремния и, возможно, газообразные соединения кремния с азотом, которые конденсируются в более холодных участках зоны прогрева и образуют в присутствии N_2 зародыши новой фазы ($\alpha-Si_3N_4$). Везде рост кристаллов нитрида кремния идет по механизму ПЖК: пары кремния конденсируются и гетерогенно реагируют с азотом на вершинах кристаллов Si_3N_4 .

Предложенная модель в состоянии непротиворечиво объяснить имеющиеся к настоящему времени экспериментальные факты и закономерности образования Si_3N_4 в волне горения. Более того, анализ причин, приводящих к реализации указанного механизма структурообразования, позволяет предположить о его возможном распространении на другие системы, где при горении наблюдается малая растворимость азота в исходном однофазном компоненте и область гомогенности конечных продуктов узка. К таким прежде всего могут быть отнесены системы бор — азот, алюминий — азот и др. Последующие исследования подтвердили применимость основных выводов, системы оценок и аргументаций для весьма широкого класса реагирующих составов с указанными выше признаками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. // Физическая химия. Современные проблемы/Под ред. Я. М. Колотыркина.— М.: Химия, 1983.
2. Мукасян А. С., Мартыненко В. М., Мержанов А. Г. и др. ФГВ, 1986, 12, 5, 43.
3. Рыклие Э. А., Болгар А. С., Фесенко Б. В. Порошковая металлургия, 1969, 1, 92.
4. Андриевский Р. А., Спивак И. И. Нитрид кремния и материалы на его основе.— М.: Металлургия, 1984.
5. Гиваргизов Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара.— М.: Наука, 1977.
6. Аммер С. А., Постников В. С. Нитевидные кристаллы.— Воронеж, 1974.
7. Biswas S. K. High Temperature — High Pressure, 1980, 12, 1, 81.
8. Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация.— М.: Металлургия, 1966.
9. Moulson A. J. Mater. Sci., 1979, 5, 1617.
10. Wagner R. S., Ellis W. C. Appl. Phys. Letters, 1964, 4, 89.
11. Dawson L. R. // Progress in Solid State Chem/Ed. H. Reiss.— Perg. Press, 1972.
12. Грибков В. Н., Исайкин А. С., Щетанов Б. В. и др. Физическая химия обработки металлов, 1973, 3.
13. Исайкин А. С., Грибков В. Н., Щетанов Б. В. и др. // Высокотемпературные карбиды.— Киев: Наук. думка, 1975.

п. Чернооголовка

*Поступила в редакцию 5/IV 1988,
после доработки — 26/VII 1988*

УДК 536.46

Б. С. Сеплярский, К. Ю. Воронин

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ ВТОРОГО РОДА ПРИ ПРОТЕКАНИИ ДВУХ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

В связи с проблемой получения тугоплавких соединений в волне горения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1], а также для определения характеристик зажигания конденсированных систем с многостадийным превращением исследуются закономерности распространения волн горения в конденсированной среде, когда температура горения T_3 заранее известна и не совпадает с адиабатической температурой горения T_T исходных компонентов. По классификации волн горения [1] это элементарная модель горения 2-го рода, для которой скорость горения определяется неполным превращением

© 1990 Сеплярский Б. С., Воронин К. Ю.