

УДК 662.612:32

РАСЧЕТ ПРЕДЕЛОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ СИЛАН — КИСЛОРОД И СИЛАН — ВОЗДУХ

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

Найдены верхние и нижние пределы воспламенения смесей силан — кислород и силан — воздух при давлении $0.05 \div 1.1$ атм и температуре $350 \div 640$ К на основе детальной химической кинетики Вестбрука. Показано слабое влияние процесса гибели радикалов ОН на эти пределы (их устойчивость) в рамках аррениусовской модели кинетики. Выявлено влияние состава смеси силан — воздух на пределы воспламенения. Показано, что при увеличении доли силана изменение предельных температур воспламенения немонотонное.

Ключевые слова: силановоздушная смесь, время задержки воспламенения, детальная химическая кинетика, математическое моделирование.

DOI 10.15372/FGV20160105

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, силан широко используется на предприятиях полупроводниковой и фотоэлектрической промышленности как один из источников кремния, который получается при сгорании силана. Силан — самовоспламеняющийся газ, возгорание которого при контакте с воздухом происходит даже при комнатных условиях. Всё это обуславливает его высокую пожароопасность и требует значительного внимания к вопросам моделирования воспламенения и горения силана.

Остановимся на некоторых наиболее известных работах по моделированию химических превращений в силане.

В работе [1] была предложена модель детальной кинетики окисления силана, учитывающая 140 химических реакций (70 прямых и 70 обратных) с участием 23 компонентов. К недостаткам этой модели можно отнести то, что не рассматриваются реакции образования SiO_2 в конденсированном состоянии. Этот компонент в модели возникает в элементарных газофазных реакциях, но с энтальпией в твердом состоянии. При этом для некоторых компонентов термодинамические параметры лишь грубо оценены. Однако данная кинетическая схе-

ма позволила описать экспериментально время задержки воспламенения смесей силана, водорода, кислорода и азота в отраженных ударных волнах (УВ) в диапазоне температуры $T = 750 \div 1050$ К. Время задержки воспламенения определялось как время, требуемое для увеличения температуры на 5 %. Также в работе [1] исследовалось воспламенение стехиометрической силанокислородной смеси при низкой температуре ($T \approx 400$ К). Получены зависимости времени задержки воспламенения от давления смеси в диапазоне $p = 20 \div 100$ кПа при $T = 373, 393$ и 413 К. Отмечается резкое увеличение времени задержки воспламенения (от 10^{-4} до 10 с) при $p = 40$ кПа.

В работе [2] теоретически исследовалось воспламенение силана при комнатной температуре. Использовалась более сложная кинетика, основанная на модели [1]. Она учитывает 196 химических реакций (98 прямых и 98 обратных). Образование SiO_2 в твердом состоянии также не рассматривалось. Показано, что реализация воспламенения силана при низкой температуре зависит от отношения количества топлива к количеству окислителя и, если это отношение большое ($[\text{SiH}_4]/[\text{O}_2] \geq 15$), смесь неустойчива и может воспламениться. Критерием воспламенения было увеличение температуры газовой смеси на 50 К. Кроме того, получено, что большое влияние на воспламенение силана при комнатной температуре оказывает наличие водяного пара в смеси, без которого воспламенение вообще не происходит.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-08-31044-мол.а, 12-08-00311-а) и Министерства образования и науки РФ (проект № 211, задача № 2014/140).

В работе [3] представлена еще более детальная модель кинетики, которая учитывает 201 химическую реакцию с участием 69 компонентов, а также образование сложных кремниевых соединений (молекул, содержащих несколько атомов кремния). Попытка авторов описать экспериментально наблюдаемые времена достижения максимума ОН при воспламенении за УВ в смесях водород — кислород, силан — кислород и силан — водород — кислород дала хорошее соответствие только для смеси водород — кислород, для всех остальных смесей расхождение результатов расчетов и экспериментов оказалось значительным. Кроме того, исследовалось воспламенение силана при низкой температуре ($375 \div 450$ К) и давлении $0.01 \div 10$ атм, получены зависимости времени задержки воспламенения силана от этих параметров. Время задержки воспламенения определялось как время, требуемое для увеличения температуры смеси на 5 % от всего увеличения температуры: $T_{ign} = 0.05(T_e - T_r)$, где T_e — температура в точке Чепмена — Жуге, T_r — температура за отраженной УВ. Оказалось, что эти времена значительно (вплоть до пяти порядков) больше, чем полученные в [1].

В работе [4] представлена модель окисления и пиролиза силана, состоящая из 440 элементарных реакций (220 прямых и 220 обратных) с участием 39 компонентов. Расчет воспламенения смесей силана и кислорода при низких давлениях и температурах показал, что воспламенение силана контролируется кинетикой окисления SiH_3 . Выяснилось, что расчетные данные по пределам воспламенения силана удовлетворительно соответствуют экспериментам [5] в диапазоне давления $0.4 \div 0.6$ атм, а при $p < 0.4$ атм и $p > 0.6$ атм имеются расхождения. Кроме того, значительное отличие получено в наклонах расчетной и экспериментальной кривых.

Итак, видно, что соответствие экспериментальных и расчетных данных по рассмотренным кинетическим моделям зависит, во-первых, от полноты кинетических моделей, которые все включают в себя некоторую общую основную систему реакций, а во-вторых, от того, как определяется в расчетах тот или иной параметр (например, время задержки в работе [1] определяется как период, в течение которого температура возрастает на 5 %, а в работе [2] — на 50 К). Это свидетельствует о том, что вопрос описания химических превращений

в силане и определения на этой основе важных для практики параметров далек еще от однозначного решения. Для нас интерес представляет возможность описывать детонационные явления в смесях силана с помощью простой кинетической схемы. В качестве таковой выберем наиболее простую схему [1] и подвергнем ее дополнительному тестированию по экспериментам [5]. Для этой цели изучим следующий вопрос.

СМЕСЬ СИЛАН — КИСЛОРОД ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Рассмотрим задачу о воспламенении смеси 30 % $\text{SiH}_4 + 70$ % O_2 при низких давлениях ($p = 0.2 \div 1$ атм) и температурах ($T = 350 \div 500$ К). Эта задача сводится к решению задачи Коши для системы кинетических уравнений Вестбука [1]. Использовался решатель жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений RADAU5 [6]. Полученные данные представлены на рис. 1. В области слева от кривых нет воспламенения смеси, а справа воспламенение происходит. Это так называемые полуострова воспламенения, полученные по экспериментальным данным и расчетным путем различными авторами.

На рис. 1 представлены результаты наших расчетов, а также расчетов из работ [2, 4]. Кроме того, приведены экспериментальные данные Хартмана, взятые из работы [2] (назовем их экспериментами 1) и работы [5] (эксперименты 2), а также экспериментальные данные [7].

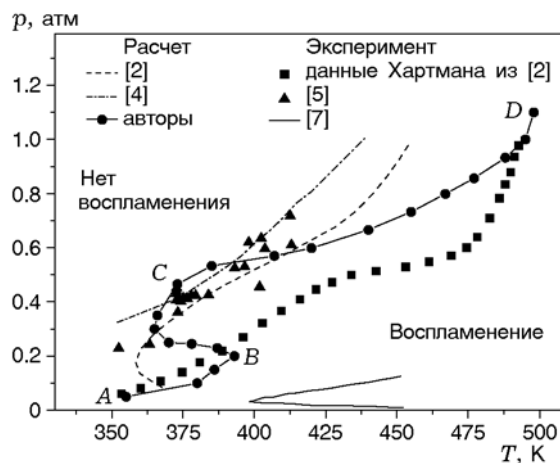


Рис. 1. Пределы воспламенения смеси 30 % $\text{SiH}_4 + 70$ % O_2

Видно, что при $p < 0.2$ атм данные экспериментов 1 и 2 значительно расходятся (ср. квадраты и треугольники). Отметим, что результаты экспериментов 1 и 2 заметно различаются по параметрам полуострова воспламенения. Кроме того, оказалось, что расчеты [2] удовлетворительно описывают данные экспериментов 2 и расходятся с экспериментами 1. Авторы объясняют это тем, что не учитывают в кинетике обрыв цепей на стенках, т. е. гибель радикалов. Отметим, что в работе [2] не приведено сопоставление с данными экспериментов 2 [5], которое, безусловно, более выигршно.

Расчеты по модели [4] удовлетворительно описывают только эксперименты 2 и не описывают эксперименты 1. Кроме того, модель [4] описывает эксперименты 2 в диапазоне $p = 0.4 \div 0.6$ атм, а при остальных давлениях описание значительно расходится с экспериментами 2.

Однако наши расчеты при низких давлениях ($p = 0.6 \div 0.2$ атм) и температурах ($T = 360 \div 420$ К) также удовлетворительно описывают эксперименты 2, а при более высоких параметрах ($p > 0.8$ атм и $T > 420$ К) приближаются к значениям из экспериментов 1. Сближение начинается с $p > 0.6$ атм. При $p < 0.2$ атм и $T < 360$ К наши расчеты повторяют эксперименты 1. То есть общим свойством полученного расчетного полуострова является то, что при различных давлениях описываются нижняя и верхняя части данных экспериментов 1, а в промежуточной области имеется переход от данных экспериментов 2 к данным экспериментов 1. Тем самым можно высказать предположение о существовании верхнего полуострова в виде кривой BCD и части AB , соответствующей, возможно, второму полуострову. Этот нижний полуостров напоминает полуостров из работы [7], различаясь количественно.

Кроме того, наклон кривой в наших расчетах соответствует наклону кривой в экспериментах 2 при $p > 0.3$ атм и $p < 0.2$ атм. Таким образом, кинетика [1] удовлетворительно описывает две серии экспериментальных данных в диапазонах $p = 0.05 \div 1.1$ атм и $T = 350 \div 500$ К и позволяет обнаружить соответствующие верхние и нижние пределы воспламенения.

Итак, каких-либо особых преимуществ в описании пределов воспламенения более сложными моделями [2, 4] (196 и 440 прямых и обратных реакций) нет. В различных диапазонах

параметров модель [1] вполне удовлетворительно справляется с описанием изучаемого процесса. В ее пользу говорит ее экономичность (140 прямых и обратных реакций).

ВЛИЯНИЕ ОБРЫВА ЦЕПЕЙ

Рассмотрим, каким образом влияет обрыв цепей реакций (гибель радикалов) на стенках на пределы воспламенения смеси 30 % SiH_4 + 70 % O_2 при $p = 0.75$ атм. Будем учитывать только гибель радикала OH . Обрывом цепей вследствие исчезновения остальных радикалов пренебрежем из-за малости их концентраций в процессе химических превращений. Моделировать обрыв цепей реакций будем по аналогии с [8]. В этом случае в уравнение кинетики для радикала добавляется еще одна реакция гибели радикалов со скоростью $k = AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ и соответствующим образом изменяется уравнение сохранения плотности смеси в целом.

В табл. 1 представлены данные по воспламенению силана при различных значениях констант A , n , E . Видно, что учет обрыва цепей не слишком сильно влияет на значение предела воспламенения (температуры, при которой начинается воспламенение силана) при одном и том же давлении. Кроме того, увеличение скорости реакции гибели радикала OH при изменении констант A (увеличение в два раза) и E (уменьшение в два раза) не влияет на положение предела воспламенения; воспламенение происходит при $T_{cr} = 458$ К. Однако увеличение константы A в 10 раз (до значения $A = 2400 \text{ с}^{-1}$) при неизменной энергии активации ($E = 8000$ Дж/моль) приводит к тому, что предел воспламенения сдвигается в сторону высоких температур, воспламенение начинается при $T_{cr} = 462$ К. Дальнейшее уменьшение энергии активации в два раза (до значения $E = 4000$ Дж/моль) при постоянном значении A ($A = 2400 \text{ с}^{-1}$) также сдвигает предел воспламенения в сторону высоких температур, воспламенение начинается при $T_{cr} = 463$ К. Увеличивая далее константу A в два раза (до значения $A = 4800 \text{ с}^{-1}$) при неизменной энергии активации ($E = 4000$ Дж/моль), получаем, что предел воспламенения опять сдвигается в сторону высоких температур, воспламенение начинается при $T_{cr} = 464$ К.

Кроме того, были проведены расчеты с нулевой энергией активации при $A = 240$ и

Таблица 1

Пределы воспламенения силана при различных значениях скорости гибели радикала ОН

Скорость реакции	$T = 456 \text{ K}$	$T = 458 \text{ K}$
$k = 0$	Нет воспламенения	Есть воспламенение
$k = 240\sqrt{T} \exp[-8000/(RT)]$	—//—	—//—
$k = 480\sqrt{T} \exp[-8000/(RT)]$	—//—	—//—
$k = 480\sqrt{T} \exp[-4000/(RT)]$	—//—	—//—
$k = 2400\sqrt{T} \exp[-8000/(RT)]$	—//—	Нет воспламенения (воспламеняется при $T = 462 \text{ K}$)
$k = 2400\sqrt{T} \exp[-4000/(RT)]$	—//—	Нет воспламенения (воспламеняется при $T = 463 \text{ K}$)
$k = 4800\sqrt{T} \exp[-4000/(RT)]$	—//—	Нет воспламенения (воспламеняется при $T = 464 \text{ K}$)
$k = 48000\sqrt{T} \exp[-4000/(RT)]$	—//—	Нет воспламенения (воспламеняется при $T = 467 \text{ K}$)
$k = 240\sqrt{T}$	—//—	Нет воспламенения (воспламеняется при $T = 461 \text{ K}$)
$k = 24000\sqrt{T}$	—//—	Нет воспламенения (воспламеняется при $T = 464 \text{ K}$)

24000 c^{-1} . Выбранные таким образом константы скоростей реакции гибели радикалов определяют диффузионную область обрыва цепей на стенке. Видно, что при данных параметрах смеси предел воспламенения смещается незначительно (на $5 \div 8 \text{ K}$).

Выберем значения кинетических констант $A = 240 \text{ c}^{-1}$, $n = 0.5$, $E = 8000 \text{ Дж/моль}$ и проанализируем, как изменятся пределы воспламенения при различных давлениях. В табл. 2 представлены критические значения температуры воспламенения силана при различных давлениях с учетом и без учета гибели радика-

лов. Видно, что разница между двумя сериями расчетов не превышает 1 %. Таким образом, в данном диапазоне давления влияние гибели радикалов на стенке незначительно.

СМЕСЬ СИЛАН — ВОЗДУХ

На рис. 2 представлены пределы воспламенения смесей силан — воздух (стехиометрическая и богатые смеси, состав смесей см. в табл. 3). Нумерация линий на рис. 2 соответствует составам в табл. 3. Видно, что при атмосферном давлении ($p \approx 1 \text{ атм}$) стехиометрическая силановоздушная смесь воспламеняется при $T \approx 600 \text{ K}$. Небольшое увеличение количества силана в смеси до $\xi_{\text{SiH}_4} = 0.189$ приводит

Таблица 2

Пределы воспламенения силана при различных давлениях с учетом и без учета гибели радикалов ОН

$p, \text{ атм}$	$T_{cr}, \text{ K}$		$\Delta T_{cr}, \%$
	$k = 240\sqrt{T} \exp\left(-\frac{8000}{RT}\right)$	$k = 0$	
0.4	367	369	-0.54
0.5	378	379	-0.26
0.6	424	420	0.95
0.7	448	449	-0.22
0.8	468	467	0.21
0.9	486	483	0.62
1.0	494	495	-0.2
1.1	497	498	-0.2

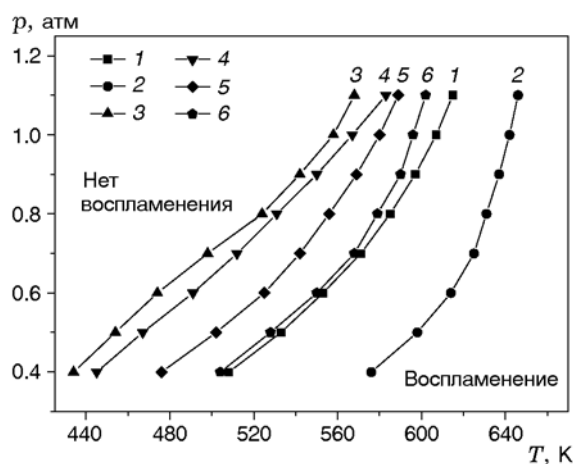


Рис. 2. Пределы воспламенения силановоздушной смеси составов 1–6 (см. табл. 3)

Таблица 3
Состав смесей силана и воздуха

Вариант расчета	Смесь	Состав смеси		
		SiH ₄	O ₂	N ₂
1	SiH ₄ + 2воздух	0.104	0.208	0.688
2	SiH ₄ + воздух	0.189	0.189	0.622
3	2SiH ₄ + воздух	0.317	0.159	0.524
4	4SiH ₄ + воздух	0.482	0.12	0.398
5	8SiH ₄ + воздух	0.651	0.081	0.268
6	18SiH ₄ + воздух	0.807	0.045	0.148

Примечание. 1 — стехиометрическая смесь, 2–6 — богатые смеси

к смещению предела воспламенения в сторону более высокой температуры. Дальнейшее увеличение его количества до $\xi_{\text{SiH}_4} = 0.317$ смещает предел воспламенения в область более низкой температуры, и воспламенение при атмосферном давлении происходит при $T \approx 560$ К. Более богатые силаном смеси ($\xi_{\text{SiH}_4} > 0.317$) имеют пределы воспламенения при большой температуре ($T > 560$ К), т. е. предел сдвинут вправо относительно предела воспламенения смеси 2SiH₄ + воздух ($\xi_{\text{SiH}_4} = 0.317$). Возможно, это вызвано тем, что концентрация кислорода становится весьма малой, из-за чего в процессе воспламенения возникает малое количество кислородосодержащих радикалов, которые являются некими «катализаторами», возбуждающими распад и дальнейшее окисление силана. Так, в работе [2] было численно показано, что наличие водяного пара в смеси в количестве, большем некоторого предельного значения, побуждает воспламенение смеси силан — кислород. Позже в экспериментах [9] по выдуву силана в воздух было показано, что добавление капли воды объемом 10 мкл приводит к быстрому воспламенению силановоздушной смеси.

Таким образом, при увеличении концентрации силана в смеси выше стехиометрии пределы воспламенения изменяются немонотонно (рис. 3): незначительное увеличение количества силана (до $\xi_{\text{SiH}_4} = 0.189$) приводит к увеличению предельной температуры воспламенения, при существенном увеличении доли силана предельная температура воспламенения сначала уменьшается (до $\xi_{\text{SiH}_4} = 0.317$), а затем увеличивается ($\xi_{\text{SiH}_4} > 0.317$).

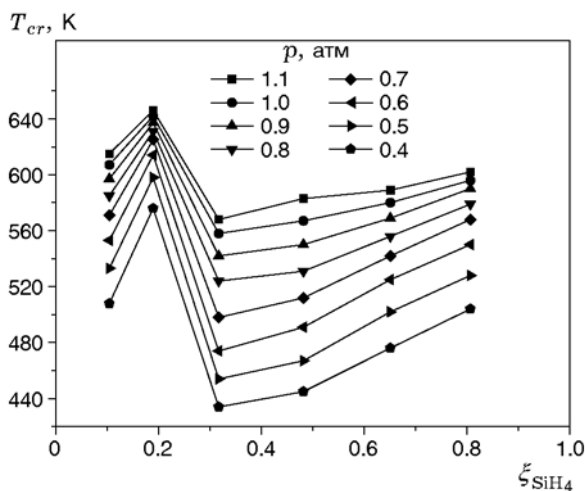


Рис. 3. Зависимость предельной температуры воспламенения от концентрации силана в силановоздушной смеси при различных давлениях

ВЫВОДЫ

Найдены пределы (верхние и нижние) воспламенения в виде S-образной кривой в смеси силан — кислород при давлении $0.05 \div 1.1$ атм и температуре $350 \div 500$ К на основе экономичной модели химической кинетики [1]. Кроме того, наши расчеты по данной модели более адекватно описывают эксперименты Хартмана, использованные в работе [2], по сравнению с более подробными расчетными моделями [2, 4].

Показано слабое влияние процесса гибели радикалов OH на пределы воспламенения (их устойчивость) в рамках аррениусовской модели в диапазоне скоростей превращения $430 \div 373\,700$ с⁻¹ (при изменении предэкспонента от 240 до 48 000 с⁻¹ и энергии активации от 4 000 до 8 000 Дж/кг).

Определены пределы воспламенения силановоздушной смеси в диапазонах давления $0.4 \div 1.1$ атм и температуры $430 \div 640$ К. Выявлено влияние состава смеси на пределы воспламенения. Показано, что при увеличении доли силана в смеси изменение предельной температуры воспламенения немонотонное: сначала она увеличивается, затем до некоторого предельного значения концентрации силана уменьшается, потом опять увеличивается.

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 Inst., 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. **Babushok V. I., Tsang W., Burgess D. R., Jr, Zachariah M. R.** Numerical study of low- and high-temperature silane combustion // Twenty-Seventh Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1998. — P. 2431–2439.
 5. **Hartman J. R., Famil-Ghiriha J., Ring M. A., O'Neil H. E.** Stoichiometry and possible mechanism of $\text{SiH}_4\text{—O}_2$ explosions // Combust. Flame. — 1987. — V. 68. — P. 43–56.
 6. <http://pitagora.dm.uniba.it/~testset/solvers/radau5.php>.
 7. **Schantarovitsch P. S.** On the kinetics of the oxidation of hidrides in the gaseous phase. Pt II. The oxidation of phosphine // Acta Physicochim. URSS. — 1937. — N 6. — P. 65–70.
 8. **Щетинков Е. С.** Физика горения газов. — М.: Наука, 1965.
 9. **Чен Дж.-Р., Цай С.-Ю., Ванг Ш.-В., Ву С.-И., Нгаи Ю. Й., Хуанг К. П.-П.** Воспламенение чистого силана при истечении в воздух в динамическом и стационарном режимах // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 4. — С. 25–35.

*Поступила в редакцию 16/IX 2014 г.,
в окончательном варианте — 19/XII 2014 г.*
