

Р.Г. Айвазян, В.В. Азатян, В.И. Калачев,
В.И. Рубцов

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕЕСЯ ЦЕПНОЕ ГОРЕНИЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ

Исследована возможность реализации режима самораспространяющегося горения газовой смеси $\text{SiH}_4\text{—NH}_3\text{—O}_2$ и $\text{SiH}_4\text{—2}$ при содержании кислорода 0—2 %. Расчет равновесного состава указывает на возможность образования целевых продуктов — Si , Si_3N_4 . Экспериментально установлено, что распространение фронта химической реакции в самоподдерживающемся режиме с образованием указанных выше продуктов протекает только при наличии кислорода. Показано, что химическая индукция, приводящая к расходованию до 60 % начального моносилана, имеет цепную природу.

Моносилан и его производные широко используются в различных областях техники и технологии. Систематическое исследование закономерностей и механизмов превращений этих соединений начато сравнительно недавно, и сведения о кинетических особенностях процессов пока весьма ограничены. Вместе с тем, из рассмотрения имеющихся данных следует, что окисление и пиролиз силана и его производных существенно отличаются от соответствующих реакций органических веществ. Это проявляется как в значительно большей воспламеняемости силана и его галоген- и алкилпроизводных, так и в кинетических особенностях окисления и пиролиза. Принципиально отличаются также твердые продукты превращения этих двух классов веществ по химическому составу и структуре. Поэтому выяснение кинетических особенностей окисления и пиролиза силана и его производных, а также их реакций с другими соединениями представляет большой интерес не только в связи с запросами практики, но также для теорий химической кинетики и горения.

Интерес к методам синтеза мелкодисперсных керамических порошков, в том числе из кремния, нитрида кремния и оксинитрида кремния, вызван тем, что мелкозернистый исходный порошок, из которого спекают керамику, позволяет уменьшить концентрацию дефектов, приводящих к неоднородностям и снижению прочностных характеристик конечных материалов. Эти порошки являются также эффективными катализаторами [1—3].

Для их получения наряду с традиционными способами — дуга постоянного тока, парофазные реакции в раскаленных трубчатых печах, азотирование или науглероживание металлических порошков — успешно применяется также метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из порошков исходных элементов (например, Si , Ti , C) или же порошков металла и газофазного азота (см., например, [4—5]).

Необходимый этап метода, в котором хотя бы один из исходных компонентов находится в конденсированной фазе, — помол и разделение частиц конечного продукта после синтеза. При этом крайне сложно получить однородный по размерам мелкодисперсный порошок. Эти трудности в значительной мере можно исключить при осуществлении синтеза из газофазных компонентов. Такой способ благодаря большой скорости тепло- и массообмена в газовой фазе помогает снизить степень спекания конечного продукта. Вместе с тем известные способы синтеза мелкодисперсных порошков, например кремния, нитрида кремния и карбида кремния, осуществляют при непрерывном нагреве газовой смеси. В частности, в [6—7] описаны эксперименты по фотоактивации лазерным пучком смесей SiH_4 с NH_3 и C_2H_4 . Недостатки этих методов синтеза, наряду с необходимостью непрерывного подвода энергии извне, обусловлены температурными и концентрационными градиентами в реакторе, приводящими к пространственно-временному распределению процесса образования и роста зародышей и твердых частиц в объеме.

В [8, 9] осуществлен самораспространяющийся цепной синтез слоев SiO_2 с использованием низкотемпературного окисления моносилана и дихлорсилана. Хотя пиролиз моносилана и его реакция с аммиаком, сопровождающиеся образованием соответственно кремния и нитрида кремния, — экзотермические процессы, приводящие к уменьшению термодинамического потенциала системы, реализовать эти реакции в режиме самораспространяющегося горения не удастся. Очевидно, что затруднения вызваны кинетическими факторами.

Окисление моносилана по разветвленно-цепному механизму и легкая разветвляемость цепей указывают на возможность реализации пиролиза и реакции с аммиаком в режиме самоподдерживающегося горения при использовании явления химической индукции. В этом случае станет возможным также самораспространяющийся синтез нитрида и оксинитрида кремния, а также дисперсного кремния.

Цель настоящей работы — выяснение возможности химической индукции пиролиза силана и его реакции с аммиаком, а также реализации на этой основе самораспространяющегося газофазного синтеза кремния, нитрида и оксинитрида кремния.

Расчет равновесных составов продуктов реакции $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 + \text{O}_2$ проводили на ЭВМ методом минимизации свободной изобарной энергии этих систем, описанным в [10, 11]. Термодинамические функции исходных газофазных компонентов и возможных конечных продуктов, в том числе твердых, взяты из [12, 13]. В расчетах варьировали начальный состав реакционной системы.

Опыты проводили в цилиндрическом металлическом реакторе постоянного объема диаметром 85 и высотой 250 мм. В предварительно откачанный реактор с остаточным давлением 10^{-2} Торр последовательно напускали SiH_4 и NH_3 . Давление отдельных компонентов и смеси измеряли образцовым вакуумметром и манометрическим преобразователем МП. Реакционную смесь поджигали снизу импульсным нагревом спирали из нихромовой проволоки диаметром 0,8 мм и длиной 30 см, электроразрядной искрой или химическим способом.

Воспламенение контролировали по свечению, фиксируемому фотодиодом ФД-24К, и росту давления, измеряемого преобразователем на верхней крышке реактора. Электрические сигналы от датчиков регистрировали на двухканальном осциллографе С9-8.

После регистрации конечного давления смеси и отбора пробы конечных газофазных продуктов на хроматографический анализ реактор откачивали, напускали воздух и открывали нижнюю металлическую крышку для отбора на анализ твердых продуктов. Порошкообразные пробы продуктов из различных мест реакционного сосуда анализировали разными методами. Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ), характерные размеры — электронно-микроскопическим методом на установке BS-340. За химическим составом следили с помощью Оже-и инфракрасной спектроскопии. Рентгенофазовый анализ проводили на установке Дрон-3, порошки исследовали также методом ЭПР.

Анализ SiH_4 и водорода проводили при 40°C на хроматографе ЛХМ-8МД (колонка с твердым носителем из полисорба и размерами частиц 250—400 мкм).

Основные результаты. Как видно из рис. 1, при определенных начальных составах газовой смеси $\text{SiH}_4 - \text{NH}_3 - \text{O}_2$ основным равновесным твердым продуктом является нитрид кремния. При этом увеличение концентрации кислорода приводит к снижению выхода кремния, нитрида кремния, росту содержания диоксида кремния и увеличению максимальной расчетной температуры. Таким образом, из данных термодинамического расчета следует, что реакционные системы SiH_4 с NH_3 или SiH_4 при небольших добавках O_2 могут быть использованы для получения нитрида кремния и кремния.

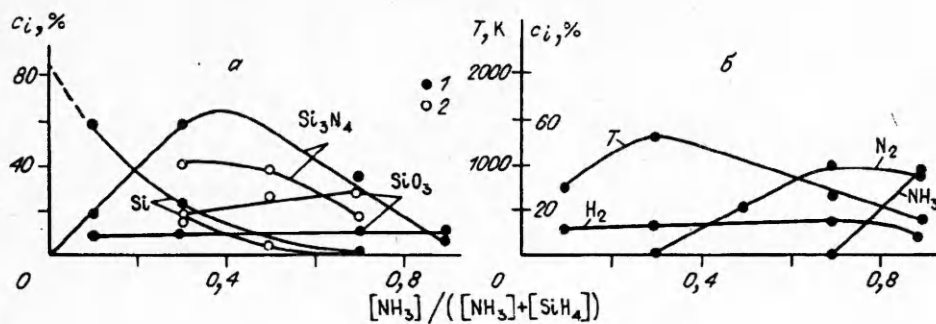


Рис. 1. Зависимость равновесных массовых концентраций твердых (а) и газофазных продуктов (б) и максимальной температуры от состава исходной смеси $\text{SiH}_4\text{—NH}_3\text{—O}_2$ при содержании кислорода 5 (1) и 15 (2) %.

Соответствующие экспериментальные результаты представлены в таблице. Показателями воспламенения служат резкий рост давления в реакторе, а также люминесценция в ходе процесса.

Исходя из брутто-уравнения [14]



и из регистрируемого роста давления после завершения процесса Δp_∞ , можно оценить глубину превращения исходного компонента. Расчет проводили относительно недостающего компонента SiH_4 . В этом случае глубину превращения SiH_4 можно определить из соотношения

$$\eta_p = 0,6\Delta p_\infty / (\beta p_0), \quad (2)$$

где $\eta_p = (p_0^{\text{SiH}_4} - p_\infty^{\text{SiH}_4}) / p_0^{\text{SiH}_4}$; p_0 — начальное давление смеси; $p_0^{\text{SiH}_4}$ и $p_\infty^{\text{SiH}_4}$ — начальное и конечное парциальное давления SiH_4 ; Δp_∞ — рост давления реакционной смеси после реакции; β — молярное содержание SiH_4 в исходной смеси.

Как видно из таблицы, при воспламенении смеси 30 % SiH_4 + 68 % NH_3 + 2 % O_2 ($p_0 = 760$ Торр) $\Delta p_\infty \approx 135$ Торр и, согласно (2), $\eta_p = 0,35$. Расходование 35 % моносилана невозможно объяснить локальным протеканием химической реакции только в зоне кратковременного подогрева спиралью. Действительно, зона прогрева, по оценкам, составляет меньше 1 % общего объема реактора. О распространении фронта химической реакции по всему реактору свидетельствует также образование твердого порошкообразного продукта вдали от зоны поджигания, в том числе около верхней крышки реактора.

Аналогичные результаты по горению SiH_4 с небольшими добавками O_2 представлены в таблице. Суть химического способа поджигания заключается

Зависимость степени выгорания моносилана η_{SiH_4} и давления от объемного состава смеси

Смесь	p_0 , Торр	$[\text{SiH}_4]$, %	$[\text{O}_2]$, %	$[\text{NH}_3]$, %	p_∞ , Торр	η_{SiH_4} , %	η_p , %	η_{H_2} , %	Способ поджигания
$\text{SiH}_4\text{—NH}_3\text{—O}_2$	760	30	0	70	760	0	—	—	Нагрев спирали
	760		2	68	895	35,5	—	—	
	774		2	68	914	36,2	—	—	
$\text{SiH}_4\text{—O}_2$	760	100	0	—	760	0	0	0	Искра
	200	98	2	—	295	63	50	50	
	200	99	1	—	232	32	16	15	»
	82	91,8	1,8	—	128	60	61	58	Химический*

* Данные для смеси с воздухом.

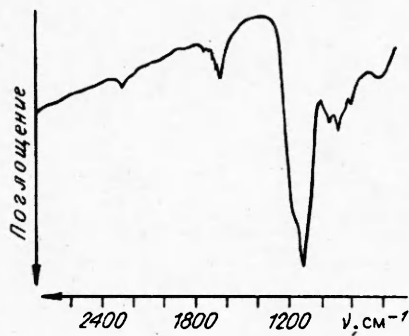


Рис. 2. Инфракрасный спектр поглощения твердого продукта воспламенения смеси 30 % SiH_4 + 68 % NH_3 + 2 % O_2 .

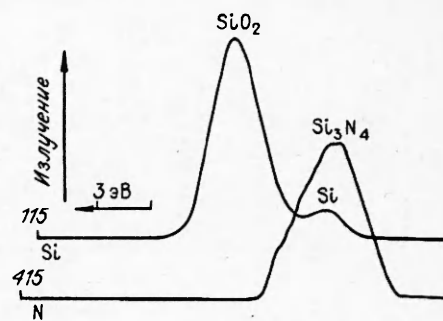
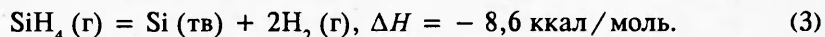


Рис. 3. Оже-спектр твердого продукта воспламенения смеси 30 % SiH_4 + 68 % NH_3 + 2 % O_2 .

в том, что при определенных соотношениях $[\text{SiH}_4]/[\text{O}_2]$ и давлениях смесь может самовоспламеняться даже при комнатной температуре [15]. Регулируя при составлении смеси SiH_4 с O_2 скорость напуска, например силана, можно достичь необходимого соотношения $[\text{SiH}_4]/[\text{O}_2]$ в локальном месте реакционного сосуда и осуществить самовоспламенение в этом небольшом объеме. После этого волна горения распространяется по всему объему, приводя к существенному выгоранию моносилана. В частности, это видно из таблицы.

Выгорание силана измеряли непосредственно хроматографическим анализом SiH_4 (η_{SiH_4}), H_2 (η_{H_2}), а также по росту давления Δp_∞ (η_p), исходя из брутто-уравнения распада моносилана [15]:



Для стехиометрического уравнения (3) можно записать соотношение, определяющее степень превращения SiH_4 :

$$\eta_p = \Delta p_\infty / (\beta p_0), \quad (4)$$

где β — объемное процентное содержание силана в исходной смеси с начальным давлением p_0 .

Более низкие значения η_p и η_{H_2} по сравнению с η_{SiH_4} в двух опытах (см. таблицу) могут быть следствием того, что часть водорода остается в конечном твердом продукте.

Следует отметить, что в аналогичных опытах без добавок O_2 смеси SiH_4 с NH_3 и чистый SiH_4 воспламенить не удалось никакими способами поджигания. Причем воспламенение чистого SiH_4 не регистрируется даже при давлениях до 80 атм.

Анализ твердых продуктов. Рентгенофазовый анализ полученных твердых продуктов показывает, что порошки аморфные. Исследование этих же порошков методом инфракрасной спектроскопии (рис. 2) показало наличие ряда полос поглощения при частотах: 1100, 800, 946, 886, 1633 и 2247 см^{-1} . Согласно литературным данным, этим полосам соответствуют связи Si—O, Si—N [17, 18], O—H, Si—H [18]. Идентификация электронных спектров излучения (рис. 3) также подтверждает присутствие в продуктах связанного Si в SiO_2 (104 эВ) и в Si (99,5 эВ) и N в Si_3N_4 (398 эВ).

Завышенное атомное содержание кислорода в конечном продукте (8 %) по сравнению с исходным объемным содержанием O_2 в газовой смеси (2 %) может быть результатом более высокой реакционной способности кислорода в процессе горения и образования твердого продукта.

По электронно-микроскопическим снимкам (рис. 4) характерные размеры частиц оксинитрида кремния и кремния составляют соответственно

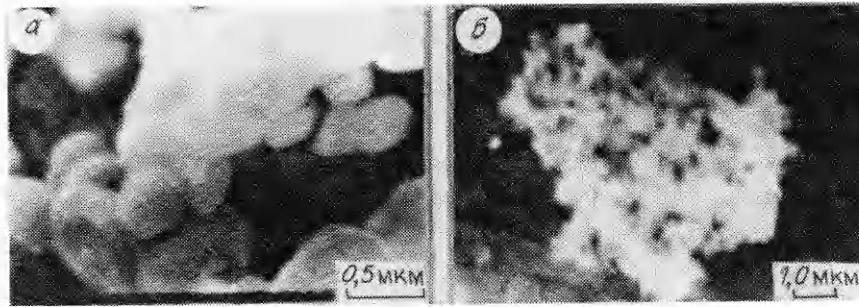


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки твердых продуктов воспламенения смесей 30 % $\text{SiH}_4 + 68\% \text{NH}_3 + 2\% \text{O}_2$ (а) и 98 % $\text{SiH}_4 + 2\% \text{O}_2$ (б).

0,4—0,5 и 0,3 мкм. Средний размер частиц d оксинитрида оценили также из удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ порошка по соотношению [19]

$$S_{\text{уд}} = 6/(\rho d), \quad (5)$$

где ρ — плотность твердого вещества (для оксинитрида кремния $\rho \approx 3,4 \text{ г/см}^3$). Удельная поверхность порошков оксинитрида кремния, определенная методом БЭТ, составляла 7,0—9,5 $\text{м}^2/\text{г}$ и, согласно (5), $d = 0,2 \div 0,25$ мкм.

На электронно-микроскопических снимках конечных продуктов видно образование конгломератов. Измерения удельной поверхности порошков, отобранных на различных расстояниях от нижней крышки, в том числе на нагреваемой спирали, показали, что по мере удаления от нижней части реактора значение $S_{\text{уд}}$ увеличивается от 5 до 9 $\text{м}^2/\text{г}$ ($d = 0,35 \div 0,2$ мкм). Последний факт следует объяснить тем, что частицы, оседающие на нижней крышке после прохождения фронта горения, дольше находятся в объеме реактора и дольше взаимодействуют между собой.

Исследование методом ЭПР-спектроскопии выявило наличие парамагнитных центров в полученных порошках оксинитрида кремния и кремния. Причем g -фактор для обоих образцов составляет ≈ 2 , а концентрация парамагнитных центров равна $3,2 \cdot 10^{18}$ и $2,7 \cdot 10^{19}$ сп/г соответственно для оксинитрида кремния и кремния.

Обсуждение результатов. Поскольку изучаемые реакции распада моносилана и его взаимодействия с NH_3 экзотермические с тепловыми эффектами $-8,6$ [15] и -80 ккал/моль [14], не исключалась возможность протекания этих процессов без кислорода в самоподдерживающемся режиме распространения фронта горения после поджигания. Однако, согласно экспериментальным результатам, ни одна из этих реакций без добавок кислорода не протекает.

Как известно [20], одно из необходимых условий теплового воспламенения реагирующей смеси — превышение скорости теплоприхода над скоростью теплоотвода ($q^+ > q^-$). Скорость теплоприхода определяется соотношением [20]

$$q^+ = Q(A)^n k_0 e^{-E/RT}, \quad (6)$$

где Q — тепловой эффект реакции; A — число реагирующих молекул в единице объема; n — порядок реакции. В данном случае промотирующее воздействие добавок кислорода можно было бы объяснить увеличением суммарного теплового эффекта реакции и, в конечном итоге, ростом скорости теплоприхода. Обнаруженное в [15] значительное выгорание силана (до 90 %) при воспламенении смеси с 6 % O_2 авторы объясняют тепловым инициированием распада SiH_4 реакцией его окисления O_2 . В пользу такого механизма воздействия реакции окисления на распад приводятся оценки минимальной температуры теплового воспламенения чистого SiH_4 и мини-

мальной концентрации O_2 в смеси $SiH_4 + O_2$, при воспламенении которой в результате адиабатического разогрева обеспечивается нужная температура. Согласно этим оценкам, нижний концентрационный предел O_2 составляет 6 %, ниже которого смесь не воспламеняется. В [15] утверждается, что смесь с содержанием 5 % O_2 не удастся воспламенить даже искрой.

Как установлено в [21], минимальная концентрация O_2 , при которой не воспламеняется SiH_4 в азотно-кислородной атмосфере, зависит от влажности среды и меняется в пределах 0,7—3 %. Последние значения концентрационного предела по кислороду хорошо согласуются с данными таблицы. Расхождение результатов измерения концентрационного предела кислорода в [15] по сравнению с настоящей работой и [21] может быть связано с тем, что в [15] не контролировался состав смеси.

Согласно классической теории теплового воспламенения, следовало ожидать, что увеличение начального давления SiH_4 также может приводить к воспламенению. Действительно, из [2] и брутто-уравнения окисления SiH_4



$\Delta H = -240$ ккал/моль O_2 [15] следует, что добавление 1 % O_2 в SiH_4 увеличивает суммарный ожидаемый тепловой эффект реакции и, соответственно, при прочих равных условиях, скорость теплоприхода всего на ≈ 30 %. Рост последних характеристик, согласно уравнению (6), должен быть значительно больше при увеличении начального давления от 100 до 760 Торр и выше. Причем, учитывая, что с увеличением давления одновременно уменьшается удельная скорость теплоотвода, лимитируемая скоростью диффузии, более эффективное воздействие роста p_0 в указанном интервале на скорость суммарного теплоприхода становится очевидным. Тем не менее, именно ввод в смесь незначительного количества O_2 приводит к распространению пламени. Таким образом, реализуется химическая индукция распада моносилана и его взаимодействие с NH_3 небольшими добавками кислорода.

Воспользуемся известным параметром количественной характеристики сопряженных реакций — фактором индукции Φ , определяемым как отношение расходов исходного компонента (акцептора) и индуктора (см., например, [22]). Из приведенных выше экспериментальных данных $\Phi \approx 30$ и 15 для реакций распада моносилана и его взаимодействия с NH_3 соответственно. Реакции с $\Phi \gg 1$ — цепные [22, 23].

Разветвленно-цепной характер окисления SiH_4 с O_2 с образованием сверхравновесных концентраций промежуточных атомов и радикалов, а также режим нетеплового распространения фронта химической реакции установлены в [15, 24—26]. Образующиеся при окислении SiH_4 кислородом в больших концентрациях реакционноспособные атомы и радикалы, по-видимому, индуцируют новые реакционные цепи распада SiH_4 или его взаимодействия с NH_3 и приводят в конечном итоге к значительному расходованию SiH_4 .

Другой признак цепного механизма промотирования состоит в легком поджигании химическим путем, без затрат энергии теплового источника.

Обнаруженные парамагнитные центры в конечных порошках, по-видимому, есть результат взаимодействия атомов и радикалов с твердыми частицами и частичного включения их в твердую матрицу.

Авторы благодарят С.С. Мамяна за расчет на ЭВМ.

Работа имела финансовую поддержку Российским фондом фундаментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Керметы / Под ред. П.С. Кислого. — Киев: Наук. думка, 1985.
2. Тонкая техническая керамика / Под ред. Х. Янагида. — М.: Металлургия, 1986.

3. Научные основы производства катализаторов / Под ред. Р.М. Буянова. — Новосибирск: Наука, 1982.
4. Мерджанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я.М. Колотыркина. — М.: Химия, 1983. — С. 6—44.
5. Мерджанов А.Г., Боровинская И.П. // ДАН СССР. — 1972. — 204, № 2. — С. 366—369.
6. Индуцируемые лазером химические реакции / Под ред. Дж. Стейнфелда. — М.: Мир, 1984. — 312 с.
7. Sawano K., Haggerty J.S., Bowen H.K. // J. Ceram Soc. Japan. — 1987. — 95, N 1. — P. 64—69.
8. Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Васильева Л.Л. и др. Заявка № 3992737, приоритет от 10.09.1985 г. "Способ получения слоев двуоксида кремния".
9. Рубцов Н. М., Азатян В.В., Нагорный С.С. и др. Патент РФ № ... по заявке № 4947204/25 от 18.06.91, положительное решение от 29.06.92 г. "Способ получения тонких пленок диоксида кремния".
10. Мерджанов А.Г., Китаин М.М., Гольдшлегер У.И. и др. // Докл. АН СССР. — 1977. — 237, № 2. — С. 391.
11. Мамян С.С., Мерджанов А.Г. Термодинамический анализ возможности получения нитридов и карбидов металлов из галогенидов в режиме горения. Препринт, Черноголовка, 1978.
12. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. — М.: Изд-во АН СССР, 1978.
13. Девярых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. — М.: Наука, 1974. — 205 с.
14. Васильева Л.Л., Гиновкер А.С., Попов В.П. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. — 1979. — Вып. 5. — С. 54—57.
15. Hartman J.R., Famil-Ghiriha S., Ring M.A. et al. // Combust. Flame. — 1987. — 68. — P. 43—56.
16. Laurence G. Britton Plant / Operations Progress. — 1990. — 9, N 1. — P. 16—38.
17. Schalch D., Scharmann A., Wolfrat R. // Thin Solid Films. — 1985. — 124. — P. 301—308.
18. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. — М.: Наука, 1972. — С. 459.
19. Григ С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. — М.: Мир, 1970. — 407 с.
20. Семенов Н.Н. Цепные реакции. — М.: Наука, 1986. — 535 с.
21. Баратов А.Н., Вогман Л.П., Петрова Л.Д. // ФГВ. — 1969. — 5, № 4. — С. 592—594.
22. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. — М.: Высш. шк., 1974. — 400 с.
23. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Б. Химические процессы в газах. — М.: Наука, 1981. — 284 с.
24. Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Васильева Л.Л. и др. // Кинетика и катализ. — 1984. — 25, № 5. — С. 1033.
25. Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Калканов В.А. и др. // Там же. — 1985. — 26, № 6. — С. 1292.
26. Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Калканов В.А. и др. // Химическая физика. — 1985. — 4, № 10. — С. 1409—1416.

142432, п. Черноголовка,
ИСМ РАН

Поступила в редакцию
4/ХІ 1993

УДК 532.529

А.В. Федоров

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ АЭРОВЗВЕСИ С УЧЕТОМ НЕРАВНОВЕСНОГО ПЛАВЛЕНИЯ (КРИСТАЛЛИЗАЦИИ)

В рамках механики гетерогенных сред, испытывающих фазовые превращения, предложена математическая модель для описания течения смеси газа и жидких (твердых) частиц металла. Принимается во внимание различие скоростей, температур фаз; неравновесность фазового перехода. В качестве примера решена задача о структуре ударной волны в аэровзвеси плавящихся частиц. Выведены условия, определяющие монотонное и немонотонное поведение температуры смеси. Приведены численные данные, иллюстрирующие выявленные типы движения газовзвеси.

Течение смесей газа и твердых (жидких) частиц с плавлением (кристаллизацией) фаз имеет место в различных технических устройствах, где в качестве рабочих тел используются аэровзвеси металлов. Примерами могут