

Время полного сгорания частицы  $t_0 = r_0^2/k$ , время наполнения полости продуктами сгорания

$$t_2 = \frac{3\mu a_0^3 p_0}{2kbRT r_0 n \rho_{ж}}$$

С учетом выгорания частиц по закону (19) интенсивность источника будет уменьшаться с увеличением времени. Параметр  $C$  в этом случае находится из выражения

$$C = C_0 \sqrt{1 - \tau/\tau_0},$$

где  $C_0 = \frac{2}{3} \frac{kbRT r_0 n}{\mu a_0^2} \left(\frac{\rho_{ж}}{r_0}\right)^{3/2}$ ;  $\tau_0 = \frac{r_0^2}{k a_0} \sqrt{p_0/\rho_{ж}}$ . С учетом новых выражений для  $C$  и  $\tau_0$  решение задачи о развитии очага диффузионного горения вновь описывается системой уравнений (11).

Пусть  $\tau_0 < \tau_{*1}$ , тогда давление в первой пульсации определим из соотношения (18)

$$q_{*1} - 1 = \gamma C_0 \int_0^{\tau_0} \sqrt{1 - \tau/\tau_0} d\tau = \frac{2}{3} \gamma C_0 \tau_0,$$

если  $\tau_0 \gg \tau_{*1}$ , то давление в пузыре будет такое же, как в случае постоянного источника с интенсивностью  $C_0$ .

Поступила в редакцию 19/1 1984

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Марголин. ФГВ, 1979, 15, 3, 72.
2. А. В. Тютяев, А. П. Амосов, Л. Г. Болховитинов. ФГВ, 1983, 19, 4, 58.
3. О. Е. Попов, С. М. Когарко. ФГВ, 1976, 12, 4, 610.

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ САМООЧИСТКИ ОТ ПРИМЕСНОГО КИСЛОРОДА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА МЕТОДОМ СВС

В. Н. Блошенко, В. А. Бокый, И. П. Боровинская  
(Черноголовка)

Существуют многочисленные области применения дисилицида молибдена, для которых чистота продукта (по отношению к различным примесям) имеет первостепенное значение. Например,  $MoSi_2$  используется в качестве катализатора для дегидрирования спиртов, в антиэмиссионных сеточных покрытиях и т. д. [1]. В настоящей работе проведено исследование закономерностей и механизма самоочистки от примесного кислорода дисилицида молибдена, получаемого методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Эксперименты по синтезу  $MoSi_2$  проводили в вакууме на установке ВУП-4 по методике, описанной в [2]. Максимальное значение вакуума, достигаемого в эксперименте, составляло  $10^{-5}$  мм рт. ст. Порошок молибдена имел дисперсность 4—8 мкм, массовое содержание примесного кислорода 0,3%. Порошок кремния дисперсностью 1—16 мкм получали путем измельчения пластин из спектрально чистого кремния. С помощью специальных приемов содержание примесного кислорода варьировали в пределах 0,4—34%. Шихту из смеси  $Mo + 2Si$  прессовали в виде цилиндрических образцов диаметром 8,5 и высотой 20—30 мм. Цель эксперимента состояла в установлении связи между скоростью горения (темпера-

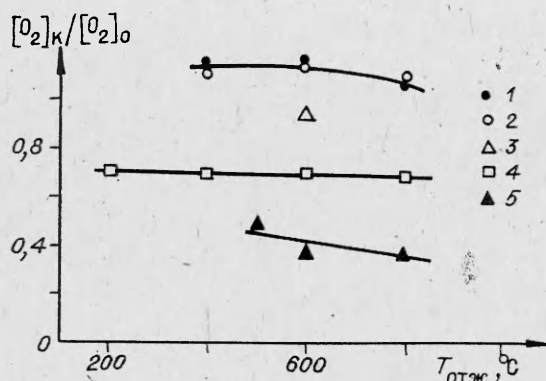


Рис. 1. Зависимость массовой концентрации кислорода в отожженных образцах  $[O_2]_к$  от температуры отжига и начальной концентрации кислорода  $[O_2]_0$ .

$[O_2]_0 = 0,37\%$ : 1 — вакуум, 2 — аргон ( $p = 1$  атм), 3 — гелий ( $p = 1$  атм), 4 —  $[O_2]_0 = 12,35\%$ ,  $p = 10^{-5}$  мм рт. ст., 5 —  $[O_2]_0 = 1,2\%$ ,  $p = 2 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.

турой горения) и содержанием примесного кислорода в конечном продукте.

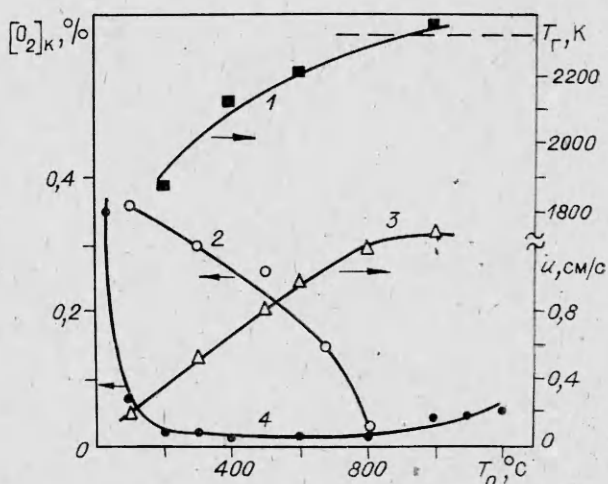
При горении СВС-систем в вакууме, как известно, не-

обходимой стадией является предварительный отжиг образцов, так как в противном случае горение становится невозможным из-за разрушения образцов в результате интенсивного газовыделения. Необходимая температура отжига (в зависимости от систем) может варьироваться в широких пределах (от 100 до 1000°C), поэтому возникает необходимость рассмотрения возможного изменения концентрации примесного кислорода в процессе отжига. На рис. 1 показана зависимость содержания примесного кислорода в отожженных образцах от температуры отжига. Видно, что концентрация изменяется незначительно. При малых значениях  $[O_2]_0$  происходит небольшое увеличение  $[O_2]_к$ , если отжиг проводить в вакууме или аргоне. Очевидно, это можно объяснить дополнительным окислением: в вакууме — за счет кислорода, содержащегося в вакуумной камере, в аргоне — за счет примесного кислорода в аргоне. При отжиге в гелии, который практически не содержит примесного кислорода, содержание  $[O_2]_к$  после отжига снижается. Более заметное снижение наблюдается у образцов с большим содержанием кислорода. Это происходит по следующей причине. В экспериментах для изменения  $[O_2]_0$  порошок кремния подвергали размолу, в результате чего (за счет механохимического эффекта) увеличивалось содержание связанного и адсорбированного кислорода<sup>1</sup>. Последний десорбировался в процессе отжига, что и приводило к снижению концентрации. В дальнейшем (за исключением специальных опытов) в экспериментах по горению использовали шихту с массовым содержанием кислорода 0,37%.

Для установления корреляции между содержанием кислорода и скоростью горения последнюю необходимо варьировать в широких пределах. В опытах скорость горения изменялась за счет двух параметров — начальной температуры  $T_0$  и величины теплового эффекта  $Q$  (за счет разбавления исходной шихты конечным продуктом). На рис. 2 показана зависимость  $[O_2]_к$  в конечном продукте при горении в вакууме (кривая 4) и в атмосфере гелия (2) от начальной температуры  $T_0$ , 3 — скорость горения в вакууме, 1 — температура горения. На кривой 4 можно выделить три характерных участка. Вначале до  $T_0 \approx 200^\circ\text{C}$  наблюдается чрезвычайно резкое снижение содержания кислорода. При изменении  $T_0$  от 200 до 800°C содержание примесного кислорода остается практически на одном уровне, а при дальнейшем увеличении — начинает слабо возрастать. Возрастающий участок связан с тем, что при  $T_0 > 800^\circ\text{C}$  температура горения (см. рис. 2) оказывается выше температуры плавления  $MoSi_2$ : образцы  $MoSi_2$  получают плавленными, плавление продукта, очевидно, затрудняет истечение кислорода, выделяющегося в волне горения. Если отвлечься от этого и рассмотреть совместно кривые 3 и 4, то легко видеть, что концентрация кислорода монотонно снижается по мере роста скорости горения (температуры горения). Аналогичная зави-

<sup>1</sup> Исследование состояния кислорода на поверхности частиц кремния после размолва проведено в ОИХФ АН СССР Ю. М. Шульгой и В. М. Мартыненко с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра.

Рис. 2. Зависимость  $u$ ,  $T_r$  и  $[O_2]_k$  в  $MoSi_2$  от начальной температуры образцов. Штриховая линия — температура плавления  $MoSi_2$ ,  $\tau_{отж} = 10$  мин,  $T_{отж} = 600^\circ C$ ,  $[O_2]_0 = 0,37\%$ ,  $p = 4 \cdot 10^{-5} \div 10^{-4}$  мм рт. ст.



симось имеет место и в том случае, если скорость горения изменять за счет разбавления исходной смеси конечным продуктом (рис. 3). Если  $MoSi_2$  синтезировать в атмосфере гелия (см. рис. 2, 2), то с увеличением  $T_0$  концентрация кислорода также монотонно снижается, однако ее абсолютное значение оказывается существенно большим.

На основании приведенных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы. Концентрация примесного кислорода в  $MoSi_2$  монотонно уменьшается по мере увеличения  $T_0$  (с ростом  $u$ ) и монотонно увеличивается при уменьшении теплового эффекта реакции (при увеличении концентрации инертного разбавителя). В диапазоне начальных температур  $\sim 300-600^\circ C$  в условиях вакуума возможно получение продукта с  $[O_2]_k < 0,01\%$  (заметим, что эти значения находятся на пределе чувствительности метода, применявшегося для определения содержания кислорода — метод импульсного нагрева с хроматографическим окончанием).

При анализе механизма самоочистки учитываем следующие положения:

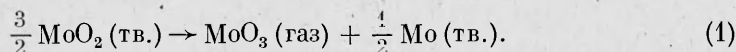
1) горение СВС-систем есть процесс последовательного прохождения частицами исходной пихты зон прогрева, распространения и догорания;

2) растворимость кислорода в молибдене и в кремнии чрезвычайно мала [4, 3];

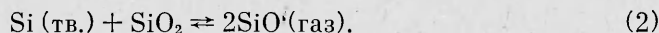
3) образцы конечного продукта, полученные в условиях, при которых  $T_r < T_{пл}$   $MoSi_2$ , представляют собой чрезвычайно пористые образования.

Учитывая сказанное и величину  $T_r$  (см. рис. 2), можно принять, что наиболее вероятный механизм самоочистки — свободное испарение окисных пленок металла и кремния в зоне прогрева волны горения<sup>2</sup>.

Согласно данным [4], основная реакция при испарении  $MoO_2$  защищается в виде



При испарении окисной пленки  $SiO_2$ , находящейся в контакте с кремнием, реакция выглядит так:



Давление (в атм) паров  $MoO_3$  выражается формулой

$$\lg p = 10,13 - 26610/T, \quad (3)$$

<sup>2</sup> Вследствие того, что образцы  $MoSi_2$  получаются сильно пористыми, они не могут в условиях вакуума создать заметного фильтрационного сопротивления газам, истекающим из фронта горения. Этот режим (по аналогии с теорией гетерогенных процессов) можно назвать кинетическим в противоположность режиму, при котором скорость истечения газов определяется процессами массопереноса в объеме образца (этому режиму соответствует возрастающий участок на кривой 4 рис. 2).

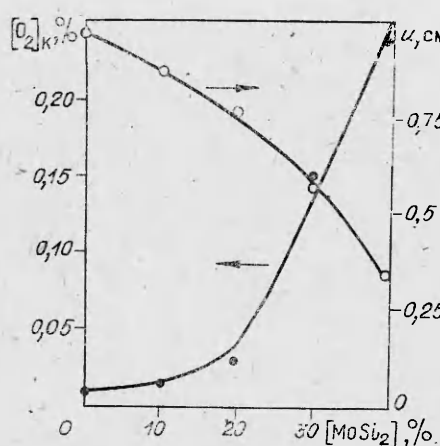


Рис. 3. Зависимость  $u$  и  $[O_2]_к$  от массового содержания  $MoSi_2$  в исходной смеси (условия опытов аналогичны рис. 2).

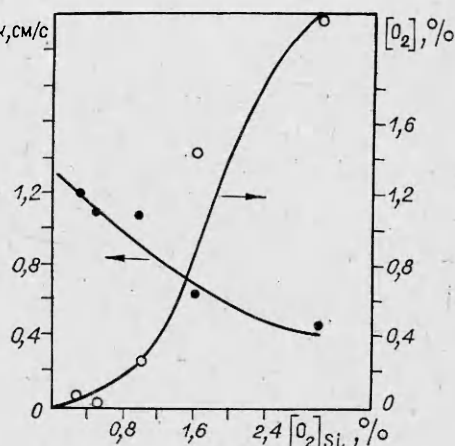


Рис. 4. Зависимость  $u$  и  $[O_2]_к$  в  $MoSi_2$  от начальной концентрации кислорода в порошке кремния.  $\tau_{отж} = 10$  мин,  $T_{отж} = 600^\circ C$ ,  $p = 4 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.,  $[O_2]_{Mo} = const = 0,3\%$ .

а паров  $SiO$

$$\lg p = 7,322 - 16660/T. \quad (4)$$

В таблице приведены величины  $p$ , рассчитанные по этим формулам, скорость испарения в вакуум  $G$ , рассчитанная по формуле Герца — Кнудсена, а также время испарения  $\tau_{исп}$  окисной пленки, толщина которой (для примера) взята равной 0,1 мкм. Видно, что для  $SiO_2$  время испарения уже при  $T = 1500^\circ C$  составляет сотые доли секунды. Окисел  $MoO_2$  испаряется труднее, однако при  $T \geq 1900$  К время испарения также составляет сотые доли секунды. Температуры, при которых время испарения окислов составляет сотые доли секунды, значительно ниже зафиксированных в опыте температур горения (см. рис. 2).

Сравним приведенные в таблице времена испарения с временем пребывания частиц в зоне прогрева  $\tau_{пр} = (y/u)$ , где  $y$  — ширина зоны прогрева. Для большинства СВС-систем минимальная величина  $y \sim 100$  мкм [5—7]. При  $u \sim 1$  см/с минимальное время  $\tau_{пр} \sim 10^{-2}$  с. Учитывая приведенные данные, можно заключить, что условия, создающиеся для частиц в зоне прогрева, вполне обеспечивают испарение пленок  $MoO_2$  и  $SiO_2$ . Окисел  $SiO_2$  испаряется значительно раньше  $MoO_2$ , т. е. можно принять, что в зоне прогрева вначале идет испарение  $SiO_2$ , а затем ближе к зоне распространения — испарение<sup>3</sup>  $MoO_2$ .

Наряду с приведенными оценками рассмотрим данные рис. 4, откуда следует, что при увеличении начальной концентрации кислорода на порошке кремния скорость горения падает, а концентрация примесного кислорода в продукте увеличивается. Эти закономерности можно объяснить, очевидно, испарением окисной пленки. Действительно, при увеличении содержания кислорода (увеличении толщины окисной пленки на частицах кремния) растут затраты на испарение окисла и скорость горения падает. Чем меньше скорость (температура) горения, тем меньше испаряется окисла, т. е. больше остается в конечном продукте. Испарение  $MoO_2$  установлено на основании химического анализа налета, образующегося после горения образцов на холодных деталях вакуумной камеры, химический анализ показал присутствие в этом налете ионов

<sup>3</sup> Здесь утверждается наиболее простая модель — независимое испарение  $MoO_2$  и  $SiO_2$  в зоне прогрева. Возможные реакции между парами окислов или между парами одного и конденсированным состоянием другого (а также испарение в зоне распространения) не обсуждаются.

Окисел	$T, K$	$p, \text{атм}$	$G, \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	$\tau_{\text{исп}}, \text{с}$
$\text{MoO}_2$	1200	$10^{-12}$	$10^{-10}$	$4 \cdot 10^6$
	1800	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$2,52 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-1}$
	1900	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$2,64 \cdot 10^{-2}$
	2000	$6,75 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$\text{SiO}_2$	1500	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
	1600	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
	1700	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,28	$8,1 \cdot 10^{-4}$
	1800	$1,18 \cdot 10^{-2}$	0,98	$2,3 \cdot 10^{-4}$

шестивалентного молибдена (валентность кремния, также входящего в состав налета, не определяли).

В заключение рассмотрим задачу об испарении окисной пленки на частице металла (или неметалла) за время пребывания ее в зоне прогрева. Сделаем следующие упрощающие предположения:

1) окисные пленки на частицах тонкие. Это, с одной стороны, позволяет не учитывать изменения размера частиц при испарении, а с другой — пренебречь (ввиду малого содержания примесного кислорода) влиянием испарения на характеристики горения;

2) испарение окисных пленок на частицах металла и неметалла происходит независимо;

3) фильтрационное сопротивление образцов пренебрежимо мало, так что испарение окисных пленок есть испарение в вакуум в соответствии с законом Герца — Кнудсена.

Запишем систему уравнений, описывающих испарение окисной пленки:

$$a \frac{d^2 T}{dx^2} + u \frac{dT}{dx} = 0, \quad (5)$$

$$u \frac{d\eta}{dx} = - \frac{G}{\delta_0 \rho}, \quad (6)$$

$$x = 0: T = T_{\text{max}}, \quad \eta = \eta_{\text{max}},$$

$$x \rightarrow +\infty: T = T_0, \quad \eta = 0,$$

где  $a$  — коэффициент температуропроводности;  $u$  — скорость горения;  $\delta_0$  — начальная толщина окисной пленки на частице;  $\rho$  — плотность окисла;  $T_{\text{max}}$  — максимальная температура в зоне прогрева;  $\eta = (\delta_0 - \delta)/\delta_0$  — глубина испарения;  $\delta$  — текущая толщина окисной пленки;  $\eta_{\text{max}}$  — глубина испарения на выходе из зоны прогрева. Скорость испарения

$$G = \alpha B \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} e^{-L/RT} \text{ (кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})).$$

Здесь  $\alpha$  — коэффициент конденсации;  $B$  — предэкспонент;  $M$  — молекулярная масса окисла;  $L$  — теплота испарения.

Решение системы (5), (6) в случае сильной зависимости скорости испарения от температуры можно записать в виде

$$\eta_{\text{max}} = \frac{a}{u^2} \frac{RT_{\text{max}}^2}{L(T_{\text{max}} - T_0)} \frac{\alpha B \sqrt{\frac{M}{2\pi RT_{\text{max}}}}}{\delta_0 \rho} e^{-\frac{L}{RT_{\text{max}}}}, \quad (7)$$

где  $(a/u^2)$  — время пребывания частиц в зоне прогрева. Последний множитель в выражении (7) — это обратная величина времени испарения окисной пленки толщиной  $\delta_0$  при  $T_{\text{max}}$ . Поэтому выражение (7) можно записать в более наглядном виде

$$\eta_{\text{max}} = \frac{RT_{\text{max}}^2}{L(T_{\text{max}} - T_0)} \frac{\tau_{\text{пр}}}{\tau_{\text{исп}}}. \quad (8)$$

Таким образом, максимальная глубина превращения в зоне прогрева определяется соотношением времени пребывания и испарения.

Проанализируем зависимость глубины испарения  $\eta_{\max}$  от начальной температуры  $T_0$  и теплового эффекта  $Q$ . В общем случае это сделать невозможно, поэтому ниже (предполагая, что испарение не влияет на скорость горения ввиду малого содержания примесного кислорода) рассмотрим предельные случаи: СВС-системы со слабым и сильным кинетическим торможением. Воспользуемся при этом результатами работ [8, 9].

В случае слабого кинетического торможения можно принять, что

$$T_{\max} = T_r = Q/c + T_0.$$

Подставляя в (7) выражение для скорости горения из [8, 9], находим

$$\eta_{\max} \approx \text{const } e^{-\frac{L-E}{RT_r}} = \text{const } e^{-\frac{L-E}{R(Q/c+T_0)}}, \quad (9)$$

где константа не содержит параметров  $Q$  и  $T_0$ ;  $E$  — энергия активации, определяющая скорость горения. Из выражения (9) следует, что характер зависимости  $\eta_{\max}$  от  $T_0$  и  $Q$  определяется соотношением величин  $L$  и  $E$ .

Если  $L > E$ , то глубина испарения увеличивается с ростом  $T_0$  и уменьшается при снижении  $Q$ . Это связано с тем, что при  $L > E$  температурная зависимость скорости испарения более сильная, чем скорости горения. Если  $L < E$ , то температурная зависимость скорости испарения более слабая, чем скорости горения, поэтому глубина испарения будет уменьшаться при увеличении  $T_0$  и расти при снижении  $Q$ .

При сильном кинетическом торможении в качестве  $T_{\max}$  можно выбрать  $T_*$  — температуру, при которой скорость тепловыделения достигает максимума. Способ вычисления  $T_*$  — в [8, 9]. Подставляя в (7) выражение для скорости горения из [8, 9], находим (для степенных законов взаимодействия)

$$\eta_{\max} \approx \text{const} \left( \frac{1}{Q} \right)^{n+1} e^{-\left( n+4+\frac{L}{E}n \right) \frac{RT_0}{E}}, \quad (10)$$

где константа не содержит параметров  $T_0$  и  $Q$ ;  $n$  — показатель степени в кинетическом законе взаимодействия между металлом и неметаллом.

Из (10) следует, что независимо от соотношения величин  $L$  и  $E$  глубина испарения всегда уменьшается при росте  $T_0$  и увеличивается при снижении  $Q$ . Это связано с тем, что  $T_*$  очень слабо зависит от  $T_0$ , а  $u$  зависит от  $T_0$  экспоненциально [9]. Поэтому температурная зависимость скорости испарения всегда слабее температурной зависимости скорости горения. Другими словами, увеличение  $T_0$  приводит к резкому уменьшению времени пребывания частиц, а время испарения практически не изменяется.

Из изложенного следует, что закономерности самоочистки определяются температурными зависимостями скоростей испарения и горения. Для моделей с сильным и слабым кинетическим торможением при  $L < E$  температурная зависимость скорости испарения слабее, чем скорости горения. Поэтому обе модели приводят к одним и тем же закономерностям:  $\eta_{\max}$  уменьшается с ростом  $T_0$  и увеличивается при снижении  $Q$ . Модель со слабым кинетическим торможением при  $L > E$  (для которой температурная зависимость скорости испарения более сильная, чем скорости горения) приводит к прямо противоположным выводам:  $\eta_{\max}$  увеличивается при росте  $T_0$  и уменьшается при снижении  $Q$ .

Воспользуемся полученными результатами и обсудим экспериментальные данные по зависимости концентрации примесного кислорода от  $T_0$  и  $Q$ , представленные на рис. 2 и 3. Для удобства будем пользоваться не глубиной  $\eta_{\max}$ , а толщиной окисной пленки на выходе из зоны прогрева  $\delta_{\max}$ , которая связана с  $\eta_{\max}$  соотношением  $\delta_{\max} = \delta_0(1 - \eta_{\max})$ . Поскольку в опытах, представленных на рис. 2, 3, начальная концентрация примесного кислорода на частицах Mo и Si была постоянна, то величина  $\delta_0$  для частиц молибдена и кремния также постоянна. Поэтому  $\delta_{\max}$  одно-



значно связана с концентрацией примесного кислорода в конечном продукте.

Из рис. 2, 3 следует, что  $[O_2]_r$  уменьшается при увеличении  $T_0$  и растет при снижении  $Q$ . Рассмотренная выше модель испарения для случаев сильного (10) и слабого кинетического торможения при  $L < E$  (9) дает противоположные зависимости. Теоретические зависимости, качественно совпадающие с экспериментальными, имеют место лишь для случая слабого кинетического торможения при  $L > E$  (9).

Значение  $L > E$  для системы  $Mo + 2Si$  выполняется при испарении частиц молибдена и кремния. Действительно, если принять, что испарение молибдена и кремния происходит в соответствии с реакциями (1) и (2), то на основании температурной зависимости давления насыщенных паров (3), (4) (если их представить в виде  $p = A \exp(-1/RT)$ ) для теплоты испарения получим:  $L(MoO_3) = 122$  ккал/моль,  $L(SiO) = 76$  ккал/моль. Энергия активации реакционной диффузии кремния в молибден (до образования соединения  $MoSi_2$ )  $E = 36,84$  ккал/моль [1].

Для выяснения вопроса о том, происходило ли горение системы  $(Mo + 2Si)$  по модели со слабым или с сильным кинетическим торможением, воспользуемся результатами работы [8]. Согласно [8], модель слабого кинетического торможения реализуется, если распределение по размерам частиц используемых порошков достаточно узкое. В данном случае размер частиц молибдена составлял 4—8 мкм, а кремния 1—16 мкм, поэтому можно предполагать, что при горении реализовалась модель слабого кинетического торможения. Для нее, согласно [8], экспериментальные данные по зависимости  $u(T_r)$  должны спрямляться в координатах  $\ln(u/T_r)^2 - (1/T_r)$ . На рис. 5 в этих координатах представлена зависимость  $u(T_r)$ , построенная по данным рис. 2. Видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую. Вычисленная по углу наклона энергия  $E = 40 \pm 4,5$  ккал/моль, что довольно близко к значению энергии активации реакционной диффузии [1].

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

Концентрация примесного кислорода в СВС-дисилициде молибдена монотонно уменьшается при увеличении температуры горения. В диапазоне начальных температур 200—600°C возможно получение продукта с массовым содержанием примесного кислорода меньше 0,01%.

Самоочистка от примесного кислорода (при содержании его в исходной шихте <1%) происходит путем испарения окислов молибдена и кремния в зоне прогрева волны горения. При горении  $Mo + 2Si$   $E = 40 \pm 4,5$  ккал/моль.

Авторы выражают благодарность А. Г. Мержанову и В. М. Шкиро за обсуждение результатов работы.

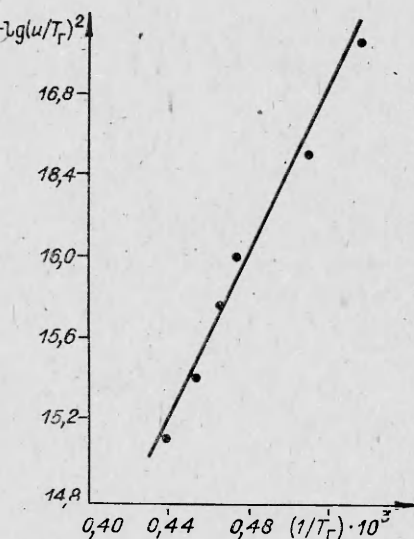


Рис. 5. Зависимость скорости горения от  $T_r$ .

Поступила в редакцию 1/VII 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, И. М. Виницкий. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976.
2. В. Н. Блошенко, В. А. Боккий, И. П. Боровинская и др. ФГВ, 1984, 20, 6.
3. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969.

4. Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский. Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1963.
5. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсисян. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах на примере синтеза боридов. Препринт. Черноголовка, 1980.
6. А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян. Тепловая структура волн СВС, механизм и макрокинетика высокотемпературного и низкотемпературного взаимодействия элементов. Препринт. Черноголовка, 1980.
7. А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян. Структура зон волны СВС при образовании боридов вблизи критических условий погасания. Препринт. Черноголовка, 1981.
8. Б. И. Хайкин.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии/Под ред. проф. А. Г. Мержанова. Черноголовка, 1975.
9. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1972, 8, 2.

## ИСТОЧНИК АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО СО-ЛАЗЕРА

Т. В. Быстрова, Ю. Л. Чижов

(Москва)

Один из основных способов создания активной среды в химическом СО-лазере на горении сероуглерода  $CS_2$  — подача активных центров — атомов кислорода — в горючую смесь  $CS_2/O_2$ . Как известно [1], атомы кислорода, взаимодействуя с молекулой  $CS_2$ , инициируют развитие быстрой цепной химической реакции с образованием колебательно-возбужденных молекул  $CO^*$ . Положительная роль атомарного кислорода состоит также в том, что он, обладая аномальными свойствами в колебательно-поступательном обмене с возбужденной молекулой  $CO^*$  [2], способствует увеличению инверсной заселенности колебательных уровней [3]. Поэтому главная задача при разработке химических СО-лазеров состоит в создании генератора атомарного кислорода. В [4, 5] экспериментально показана высокая эффективность использования неравновесного горения серы при низких давлениях (менее 0,1 атм) в качестве источника атомов кислорода.

Особый практический интерес представляют химические лазеры, не нуждающиеся в системе откачки. В этом случае возникает необходимость в генераторе атомарного кислорода, который может создавать потоки газа с высоким полным давлением. Рассмотрим возможность реализации такого источника. Пусть в камеру сгорания при давлении  $p_0$  и температуре  $T_0$  подаются газообразные исходные реагенты  $S_2$  и  $O_2$  в мольном соотношении  $\alpha = [O_2]/[S_2]$ . При высоких давлениях порядка нескольких атмосфер состав продуктов реакции будет близок к равновесному. Продукты сгорания вытекают через сверхзвуковое сопло, за срезом которого они смешиваются со сверхзвуковым потоком сероуглерода с балластным газом. Если значения коэффициента  $\alpha$  и параметров  $p_0$ ,  $T_0$  таковы, что в области смешения содержатся значительные концентрации атомов  $O$ , то происходит реакция накачки молекул  $CO^*$ . Ясно, что для получения смесей с большим количеством атомарного кислорода величина  $\alpha$  должна быть равна или больше стехиометрического коэффициента. Если в процессе расширения газа не успевают протекать химические реакции рекомбинации атомов  $O$ , то их число к моменту смешения с  $CS_2$  будет определяться равновесным значением, соответствующим температуре сгорания  $T_s$ . Для этого характерное время  $\tau_a$  истечения смеси из сопла должно быть меньше характерного времени  $\tau_r$  самой быстрой реакции гибели атомарного кислорода:

$$\tau_a \ll \tau_r. \quad (1)$$

Величину  $\tau_a$  можно оценить, задавшись критическим сечением сопла  $d$ :

$$\tau_a = d/a, \quad a = \sqrt{\gamma R_s \cdot T_s / \mu}, \quad (2)$$

где  $a$  — скорость звука в критическом сечении сопла;  $\gamma$  — показатель