

ПРЕДЕЛЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СИЛАНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

Д.А. Тропин, А.В. Федоров

*Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН, 630090, Новосибирск*

Вопросы исследования химических превращений в силане в настоящее время являются важными с точки зрения его взрыво- и пожаробезопасности. Как известно, силан широко используется на предприятиях полупроводниковой и электронной промышленности как один из источников кремния, который получается при сгорании силана. Известно также, что силан — пирофорный газ, возгорание которого происходит при контакте с воздухом даже при комнатных условиях. Все это обуславливает его высокую пожароопасность и значительное внимание исследователей к вопросам моделирования явлений воспламенения и горения, протекающих с участием силана.

Смесь силан - кислород при низких температурах. Рассмотрим задачу о воспламенении смеси силана и кислорода (30% SiH_4 + 70% O_2 ; $\xi_{SiH_4} = 0.3$, $\xi_{O_2} = 0.7$) при низких давлениях ($p \in [0.2, 1]$ атм) и температурах ($T \in [350, 500]$ К). Эта задача сводится к решению задачи Коши для системы кинетических уравнений Вестбрука Ч. [1]. Для ее решения использовался решатель жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений RADAU5. Рассмотрим полученные данные. На рис. 1 представлены кривые в плоскости (p, T) , слева от которых нет воспламенения смеси, а справа воспламенение имеет место. Это так называемые "полуостровы воспламенения", которые получены по экспериментальным данным и расчетным путем различными авторами, в том числе и нами.

На рисунке представлены наши расчеты (кривая с круглыми маркерами), расчеты из работы Кондо С. [2] (штрихованная кривая) и расчеты из работы Бабушка В.И. [3]. А также экспериментальные данные Хартмана Дж. Р., взятые из работ [2] (квадратные маркеры, назовем их *серия экспериментов 1*) и [4] (треугольные маркеры, назовем их *серия экспериментов 2*). И, наконец, там же представлены экспериментальные данные Шантаровича П. С. [5] (сплошная кривая).

Видно, что при давлениях менее 0.2 атм имеется значительное расхождение в экспериментальных данных Хартмана Дж. Р., взятые по [2] и [4]. Отметим, что серии экспериментов 1 и 2 дают не близкие данные по параметрам полуострова воспламенения.

Кроме того, оказалось, что расчеты Кондо С. (штрихованная кривая) [2] удовлетворительно описывают экспериментальные данные Хартмана Дж. Р. [4] (треугольники, серия экспериментов 2) и расходятся с серией экспериментов 1 (квадраты). Такое расхождение авторы объясняют тем, что не учитывают в кинетике обрыв цепочек реакций на стенках, т.е. гибель радикалов. Видно, что расчеты по модели Бабушка [3] удовлетворительно описывают только серию экспериментов 2 и не описывают серию экспериментов 1. Кроме того, модель Бабушка В.И. описывает эксперименты 2 в диапазоне давлений [0.4, 0.6] атм, при остальных давлениях эта модель дает значительное расхождение с серией экспериментов 2.

Однако наши расчеты при низких давлениях (от 0.2 до 0.6 атм) и низких температурах (от 360 до 420 К) также удовлетворительно описывают серию экспериментов 2, а при более высоких параметрах (давление более 0.8 атм и температура более 420 К) приближаются к значениям из серии экспериментов 1. Тенденция сближения наших расчетных данных и данных эксперимента 1 начинается с давлений больших чем 0.6 атм. При давлениях менее 0.2 атм и температур меньших 360 К наши расчеты повторяют серию

экспериментов 1. То есть общим свойством полученного расчетного полуострова является то, что при различных давлениях описываются нижняя и верхняя части данных эксперимента 1 Хартмана Дж.Р., а в промежуточной области имеется переход от данных эксперимента 2 к данным эксперимента 1. Тем самым можно высказать предположение о возможном существовании верхнего полуострова в виде кривой BCD, и части АВ, соответствующей возможно второму полуострову. Этот нижний полуостров напоминает полуостров Шантаровича П.С., различаясь количественно.

Кроме того, наклон кривой в наших расчетах соответствует наклону кривой в серии экспериментов 2 при давлениях выше 0.3 атм и ниже 0.2 атм. Таким образом кинетика [1] удовлетворительно описывает две серии экспериментальных данных в диапазоне давлений [0.05, 1,1] атм и температур [350, 500] К и позволяет обнаружить соответствующие верхние и нижние пределы воспламенения.

Таким образом, каких-либо особых преимуществ в описании пределов воспламенения более массивными моделями [2, 3] (196 и 440 прямых и обратных реакций) нет. В различных диапазонах параметров модель Вестбрука Ч. вполне удовлетворительно справляется с описанием изучаемого процесса. В ее пользу говорит ее экономичность – всего 140 реакций.

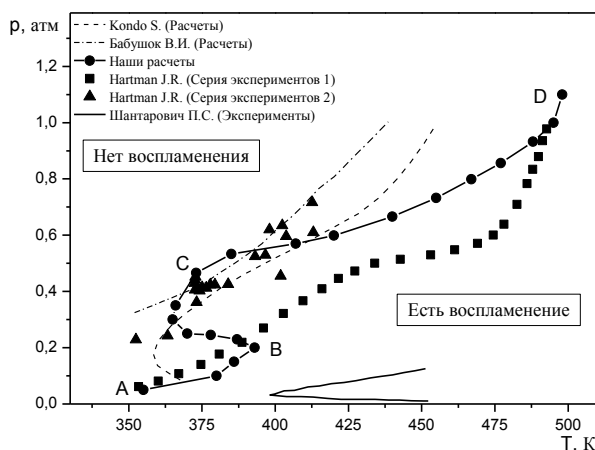


Рис. 1. Пределы воспламенения смеси 30% SiH₄ + 70% O₂.

Смесь силан-воздух. На рис. 2 представлены пределы воспламенения смесей силан-воздух (стехиометрическая и богатые смеси). На рисунке зависимости пронумерованы в порядке возрастания доли силана в смеси. Видно, что при атмосферном давлении ($p \sim 1$ атм) стехиометрическая силано-воздушная смесь воспламеняется при температуре порядка 600 К. Небольшое увеличение количества силана в смеси до $\xi_{SiH_4} = 0.189$ приводит к смещению предела воспламенения в сторону более высоких температур. Дальнейшее увеличение количества силана в смеси до $\xi_{SiH_4} = 0.317$ приводит к смещению предела воспламенения в область более низких температур и воспламенение при атмосферном давлении происходит при температуре около 560 К. Более богатые силаном смеси ($\xi_{SiH_4} > 0.317$) имеют пределы воспламенения при больших температурах ($T > 560$ К), т.е. предел в таких смесях сдвинут вправо относительно предела воспламенения смеси $2SiH_4 + Air$ ($\xi_{SiH_4} = 0.317$). Возможно, это вызвано тем, что концентрация кислорода становится весьма малой, из-за чего в процессе воспламенения возникает ма-

лое количество кислородосодержащих радикалов. Такие радикалы 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 работе [6] в экспериментах по выдуву силана в воздух было показано, что добавление капель воды объемом 10 мкл приводит к быстрому воспламенению силано-воздушной смеси.

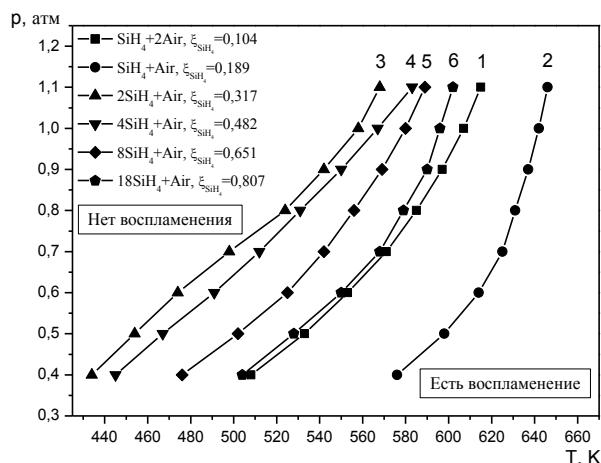


Рис. 2. Пределы воспламенения силано-воздушной смеси.

Выводы. Найдены пределы (верхние и нижние) воспламенения в виде S – образной кривой ABCD в смеси силан - кислород при давлениях от 0.05 до 1.1 атм и температурах от 350 до 500 К на основе экономичной модели химической кинетики Вестбрука Ч. [1]. Кроме того наши расчеты по данной модели более адекватно описывают серию экспериментов 1 Хартмана Дж.Р., по сравнению с более массивными расчетными моделями Бабушка В.И., Кондо С.

Определены пределы воспламенения силано - воздушной смеси в диапазоне давлений от 0.4 до 1.1 атм и температур от 430 до 640 К. Выявлено влияние состава смеси силан - воздух на пределы воспламенения. Показано, что при увеличении доли силана в такой смеси изменение предельных температур воспламенения немонотонное: сначала предельные температуры воспламенения увеличиваются, затем до некоторого предельного значения концентрации силана уменьшаются, потом опять увеличиваются.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-08-31044-мол_а, 15-08-01947-а) и Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 211, задача №2015/140).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Britten J.A., Tong J., Westbrook C.K.** A Numerical Study of Silane Combustion // Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1990, pp.195-202.
2. **Kondo S., Tokuhashi K., Takahashi A., Kaise M.** A Numerical Study of Low Temperature Silane Combustion // Combustion Science and Technology, 2000, V. 159, pp. 391-406.
3. **Babushok V.I., Tsang W., Burgess D.R. jr., Zachariah M.R.** Numerical study of low- and high-temperature silane combustion // Twenty-seventh symposium (international) on combustion/the combustion institute, 1998, pp. 2431–2439.
4. **Hartman J.R., Famil-Ghirha J., Ring M.A., O'Neil H.E.** Stoichiometry and Possible Mechanism of $\text{SiH}_4\text{-O}_2$ Explosions // Combustion and Flame, 1987, V. 68, pp. 43-56.
5. **Shantarovich P.S.** Acta Physicochim URSS, 1937, 6:65.
6. **Chen J.-R., Tsai H.-Y., Wang S.-W., Wu S.-Y., Ngai E.Y., Huang K. P.-P.** Ignition Characteristics of Steady and Dynamic Release of Pure Silane into Air // Combustion, Explosion and Shock Waves, 2010, V. 46, No. 4, pp. 391-399.