

17. Chhabildas L. C., Swegl J. W. // Ibid., 954.
18. Захаренко И. Д. ФГВ, 1972, 8, 3, 422.
19. Батъков Ю. В., Новиков С. А., Сеницына Л. М. и др. Проблемы прочности, 1981, 5, 56.
20. Годунов С. К. Уравнения математической физики.— М.: Наука, 1979.

Поступила в редакцию 29/1 1988,  
после доработки — 24/III 1988

УДК 536.46—546.27

## КОНДЕНСАЦИОННО-ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ

*А. Г. Варламов, В. А. Кудряшов, А. Н. Фирсов,  
Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов  
(Черноголовка)*

Протекание многих физико-химических процессов сопровождается выделением конденсированных продуктов. Здесь можно различать две группы процессов: физическую конденсацию (фазовое превращение 1-го рода) и химическую, когда конденсированный продукт образуется в результате гетерогенно-гомогенных реакций. Примеры последнего — парофазное окисление металлов с выделением конденсированного окисла, осаждение металлов и соединений на подложку при пиролизе газовой фазы, транспортные реакции и др. Общая черта, присущая обеим группам процессов, состоит в их сильной экзотермичности.

Однако между физической и химической конденсацией имеются и принципиальные различия. При протекании фазовых превращений 1-го рода скорость конденсации, как правило, определяется скоростью подвода пара к поверхности к-фазы (диффузионный режим). При фазовом переходе устанавливается равновесный режим, когда тепло, выделяемое при конденсации, полностью расходуется на нагрев пара до температуры конденсации.

При химической конденсации сказывается конечная величина скорости химической реакции на межфазной границе, в результате чего температура к-фазы может изменяться в широких пределах. Сильная экзотермичность процесса здесь обуславливает возможность явлений типа теплового самовоспламенения, когда накопление тепла приводит к прогрессивному увеличению скорости химической конденсации, заканчивающемуся достижением больших «взрывных» скоростей. Специфика самовоспламенения в данном случае состоит в прогрессивном возрастании массы образца (массовый взрыв), приводящем к увеличению его полной тепловой емкости и геометрических размеров, оказывающих влияние как на темп изменения температуры, так и на условия теплообмена.

В настоящей работе рассматривается простейшая модель конденсационного воспламенения, основанная на допущении об экспоненциальной зависимости скорости химической конденсации на межфазной границе от температуры [1] и ее постоянстве во времени в изотермических условиях.

### Постановка задачи

Сущность рассматриваемой модели заключается в следующем. Образец-подложка правильной геометрической формы (пластина, цилиндр, сфера) мгновенно попадает в газ, способный к термическому разложению на поверхности образца с выделением конденсированного продукта. Скорость роста массы продукта  $\frac{dm}{dt}$  определяется удельной скоростью

гетерогенной реакции выделения  $k$ -фазы на единице поверхности  $\omega_s$  и величиной поверхности образца  $S$ , т. е.  $\frac{dm}{dt} = S\omega_s$ ,  $\omega_s = k_0 \exp(-E/RT)$  — экспоненциальная функция температуры.

При отсутствии градиента температуры по образцу (критерий  $Bi \ll 1$ ) нестационарное протекание процесса можно описать следующей системой уравнений<sup>1</sup>

$$\frac{d}{dt} [(c_0 m_0 + cm) T] = QW - \alpha S (T - T_0) - \varepsilon \sigma S (T^4 - T_0^4), \quad (1)$$

$$W = S\omega_s, \quad (2)$$

$$t = 0, T = T_n, m = 0. \quad (3)$$

Здесь  $c_0$ ,  $m_0$  и  $c$ ,  $m$  — теплоемкость и масса подложки и растущего слоя;  $Q$  — теплота конденсации единицы массы;  $\alpha$  — коэффициент конвективной теплоотдачи;  $\varepsilon$  — степень черноты поверхности образца;  $\sigma$  — постоянная Стефана — Больцмана;  $T_n$  — начальная температура образца;  $T_0$  — температура окружающей среды.

Выражение (1) — это уравнение баланса тепла в теле переменной массы, его принципиальное отличие от ранее рассмотренных в теории воспламенения [2] формул заключается в наличии слагаемого, характеризующего энергетические затраты на нагрев вновь образующейся массы вещества.

Отметим, что постоянство скорости осаждения продуктов  $\omega_s$  в изотермических условиях эквивалентно постоянству скорости перемещения межфазной границы твердое тело — газ:

$$\omega_s = \frac{\rho}{n} \frac{dr}{dt} = k_0 e^{-E/RT}.$$

Здесь  $\rho$  — плотность осаждаемого продукта;  $n$  — параметр симметрии ( $n = 1, 2, 3$  — пластина, цилиндр, сфера);  $r$  — поперечный размер образца.

Зависимость  $\alpha(r)$  определяется характером функциональной зависимости  $Nu = Nu(Re, Ra)$ , где  $Nu$ ,  $Re$ ,  $Ra$  — критерии Нуссельта, Рейнольдса и Релея. Анализ справочных данных [3—5] показывает, что связь  $\alpha(r)$  можно представить в виде

$$\alpha = \alpha_0 (r/r_0)^{(s-1)}, \quad (4)$$

где  $\alpha_0$  — коэффициент теплоотдачи при поперечном размере образца  $r_0$ . На параметр  $s$  влияют характер внешней теплоотдачи и состояние поверхности образца. Для цилиндрической и сферической симметрии возможный диапазон изменения  $s = 0 \div 2$ . Для плоской симметрии зависимость от поперечного размера, как правило, отсутствует. Режимы  $s \leq 1$  наиболее часто встречаются при вынужденной и естественной конвекции. Случаи  $s > 1$  могут иметь место при наличии критических условий возникновения конвекции, а также при образовании пористых пленок с развитым макрорельефом поверхности. С учетом величин  $m(r)$ ,  $s(r)$  и  $\alpha(r)$  систему (1) — (3) перепишем окончательно

$$\frac{c_0 \rho_0 r_0^n + c \rho (r^n - r_0^n)}{nr^{n-1}} \frac{dT}{dt} = (Q - CT) \omega_s - \alpha (T - T_0) - \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4), \quad (5)$$

$$\omega_s = \frac{\rho}{n} \frac{dr}{dt} = k_0 e^{-E/RT}, \quad (6)$$

$$t = 0, r = r_0, T = T_n, \quad (7)$$

где  $\rho_0$  — плотность подложки. Введением безразмерной температуры  $\Theta = \frac{E}{RT} (T - T_0)$ , текущего размера образца  $Z = r/r_0$  и времени  $\tau =$

<sup>1</sup> В общем случае здесь также необходимо рассмотреть возможность распределения температуры по сечению образца, конечность скорости транспорта газа к реакционной поверхности, стефановские течения и др.

$$= \frac{nk_0/\exp(E/RT_0)}{r_0} \text{ система (5) — (7) преобразуется к виду}$$

$$\frac{\omega - 1 + r^n}{Z^{n-1}} \frac{d\Theta}{d\tau} = \left( \frac{1}{\gamma} - \frac{1 + \beta\Theta}{\beta} \right) c^{\Theta/(1+\beta\Theta)} - \frac{\Theta}{\kappa} Z^{(s-1)} - \frac{1}{\kappa} [(1 + \beta\Theta)^4 - 1], \quad (8)$$

$$\frac{dr}{d\tau} = e^{\Theta/(1+\beta\Theta)}, \quad (9)$$

$$\tau = 0, Z = 1, \Theta = \Theta_n, \quad (10)$$

$$\gamma = \frac{c}{Q} \frac{RT_0^2}{E}, \quad \hat{\rho} = \frac{RT_0}{E}, \quad \kappa = \frac{ck_0 e^{-E/RT_0}}{\alpha_0},$$

$$\chi = \frac{cRk_0 e^{-E/RT_0}}{\varepsilon\sigma ET_0^2}, \quad \omega = \frac{c_0 \rho_0}{c\rho}.$$

Задача (8) — (10) в общем случае решалась на ЭВМ, а для предельных режимов реагирования — аналитически.

### Адиабатический режим конденсации

При отсутствии теплопотерь из зоны реакции ( $\kappa \rightarrow \infty, \chi \rightarrow \infty$ ) в классической постановке теории теплового взрыва при  $\gamma \ll 1, \beta \ll 1$  развитие процесса во времени осуществляется «взрывным» способом. Учет роста массы приводит к тому, что «взрывное» развитие реализуется не при любых значениях  $\gamma$  и  $\beta$  из-за теплового вырождения. Как видно из (4), это связано с необходимостью нагрева вновь образованной массы до температуры тела. Максимальная температура саморазогрева тела определяется условием

$$\Theta_* = (\beta - \gamma)/\beta\gamma, \quad (11)$$

используя которое можно определить область нормальных режимов теплового самовоспламенения.

Как показал численный счет, уменьшением тепловыделения за счет необходимости нагрева конденсируемой массы можно пренебречь, если выполняется неравенство  $\Theta_* \geq 5$ , откуда вытекает условие отсутствия теплового вырождения процесса

$$Q/CT_0 \geq 2. \quad (12)$$

Дальнейшие исследования проводились при соблюдении неравенства (12).

Найдем длительность индукционного периода  $\tau_a$  в адиабатических условиях. Из (8) — (10) нетрудно получить

$$\Theta - \Theta_n = \frac{\beta - \gamma}{\beta\gamma} \ln \frac{\omega - 1 + Z^n}{\omega}. \quad (13)$$

Отсюда с использованием (9) в предельном случае  $\beta \rightarrow 0$  имеем

$$\tau_a = e^{\Theta_n \omega^{(\beta-\gamma)/\beta}} \int_1^\infty (\omega - 1 + Z^n)^{-\frac{\beta-\gamma}{\beta\gamma}} dZ. \quad (14)$$

Аналитически интеграл (14) удалось вычислить для двух случаев:

а) плоская симметрия ( $n = 1$ )

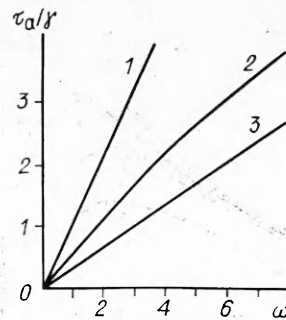
$$\tau_a = \frac{\omega\gamma\beta}{\hat{\rho} - \gamma - \gamma\hat{\rho}} e^{-\Theta_n} \quad \text{при } \gamma < \beta,$$

б) равенства теплоемкостей подложки и продукта ( $\omega = 1$ )

$$\tau_a = \frac{\gamma\beta}{n(\beta - \gamma) - \beta\gamma} e^{\Theta_n}.$$

На рис. 1 приведена обобщенная зависимость  $\tau_a/\gamma = f(\omega, n)$ . Видно, что с ростом  $\omega$  значение  $\tau_a$  тем больше, чем ниже симметрия области.

Рис. 1. Обобщенная зависимость адиабатического периода индукции  $\tau_a/\gamma = \varphi(\omega)$  для пластин (1), цилиндра (2) и сферы (3) при  $\beta = 0,05$ ,  $\Theta_n = 0$ .



Характер зависимости  $\Theta(Z)$  (соотношение (13)) также тесно связан с симметрией области, причем при произвольных величинах  $\omega$  с ростом  $Z$  значение  $\Theta$  возрастает таким образом, что  $d^2\Theta/dZ^2 < 0$ . Для цилиндра и сферы на кривых  $\Theta(Z)$  возможно появление точек перегиба, в окрестности которых происходит смена соотношения между скоростями роста температуры и размеров тела. Появление точек перегиба критическим образом зависит от  $\omega$ . Для цилиндра условие  $d^2\Theta/dZ^2 = 0$  выполняется при  $\omega \geq 2$ , для сферы при  $\omega \geq 1,5$ .

### Пределы самовоспламенения

Наличие теплопотерь из зоны реакции сужает область параметров, в которой происходит самовоспламенение. Его развитие в этом случае вследствие изменения геометрических размеров и теплоемкости системы происходит иначе, чем в классической теории теплового взрыва [6, 7]. Здесь принципиальное значение приобретает вопрос о геометрии образца, характере зависимости коэффициента конвективной теплоотдачи от его размера, соотношении между теплоемкостями образующегося продукта и подложки, а также конвективной и радиационной составляющими теплообмена.

Сущность возникающих режимов удобно проиллюстрировать с использованием диаграмм теплового баланса. На рис. 2 представлены три возможных вида диаграмм, полученных по численным расчетам на ЭВМ для цилиндрической и сферической симметрии<sup>2</sup>. Здесь  $q_+ = \frac{\Theta}{1 + \beta\Theta}$  — скорость тепловыделения;  $q_- = \Theta Z^{(s-1)}/\chi + [(1 + \beta\Theta)^4 + 1]/\chi$  — скорость теплоотдачи.

При  $s < 1$  (коэффициент конвективной теплоотдачи уменьшается с ростом поперечного размера тела) в зависимости от соотношения между конвективным и лучистым теплообменом возможны два вида диаграмм. При отсутствии лучистых теплопотерь ( $\chi \rightarrow \infty$ ) скорость теплоотвода  $q_-$  вследствие экспоненциального характера температурной зависимости скорости роста пленки продукта (см. (9)) при любой величине  $\chi$  оказывается меньше скорости тепловыделения и по мере повышения температуры системы проходит через максимум (рис. 2, а). Это всегда приводит к прогрессивному самоускорению реакции, заканчивающемуся срывом теплового равновесия. Критических условий не существует.

Учет лучистых теплопотерь (рис. 2, б) приводит к асимптотическому режиму теплопередачи излучением, вызванному уменьшением коэффициента конвективной теплоотдачи в процессе конденсации. В зависимости от соотношения между параметрами здесь возможны как режимы медленного протекания реакции, так и быстрого (взрывного).

При  $s > 1$  (коэффициент конвективной теплоотдачи возрастает с толщиной образца) кривые  $q_+(\Theta)$  и  $q_-(\Theta)$  пересекаются (рис. 2, в), здесь имеют место две стадии процесса — рост разогрева системы и его умень-

<sup>2</sup> Для плоской симметрии диаграмма теплового баланса аналогична классической [7].

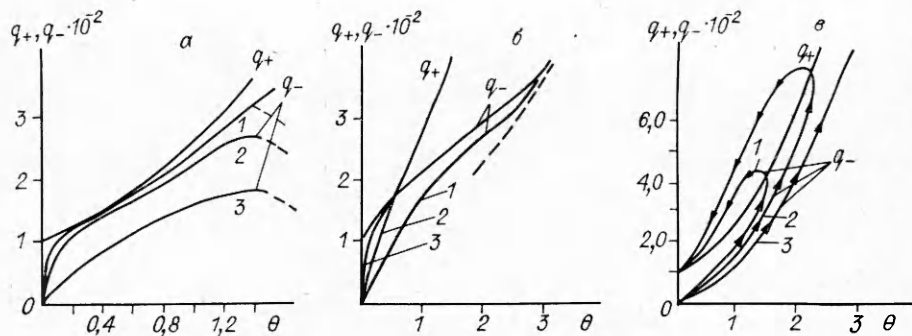


Рис. 2. Типовые диаграммы теплового баланса в процессе химической конденсации при  $\gamma = 0,1$ ,  $\beta = 0,05$ ,  $\Theta_n = 0$ ,  $n = 2$ .

а)  $s = 0,1$ ,  $\chi = 0$ ,  $\omega = 10$ ;  $\kappa = 0,001$  (1),  $0,01$  (2),  $0,03$  (3); б)  $s = 0,1$ ,  $\chi = 50$ ,  $\omega = 3$ ;  $\kappa = 0,005$  (1),  $0,01$  (2),  $0,1$  (3) (штриховая линия — лучистая теплоотдача); в)  $s = 2$ ,  $\chi = 0$ ,  $\omega = 10$ ;  $\kappa = 0,110$  (1),  $0,112$  (2),  $0,120$  (3).

шение. Другими словами, самовоспламенение всегда сменяется потуханием. Существование лучистых теплопотерь не меняет принципиального вида диаграмм теплового баланса.

Факт пересечения кривых  $q_+(\Theta)$  и  $q_-(\Theta)$  приводит к необходимости выяснения возможности существования критических условий воспламенения. Расчетная зависимость максимального разогрева системы от  $\kappa$  найдена из условия  $q_+ = q_-$  (рис. 3). Зависимость  $\Theta_{\max}(\kappa)$  чрезвычайно резкая, так что здесь можно говорить о смене режимов протекания реакции с малыми разогревами ( $\kappa < \kappa_*$ ,  $\Theta \approx 1 \div 3$ ) режимами с большими разогревами ( $\kappa > \kappa_*$ ,  $\Theta \approx 100$ ), т. е. вводить понятие предела самовоспламенения.

Ниже приводятся результаты расчета пределов самовоспламенения, которые при  $s > 1$  целесообразно характеризовать величиной  $\kappa = \kappa_*$ , а при  $s > 1 - \chi = \chi_*$ . Выбор определяющих величин вытекает из описанных выше результатов. Цель проводимых расчетов — установление функциональных зависимостей

$$s > 1: \kappa_* = \kappa_*(s, \omega, \chi),$$

$$s < 1: \chi_* = \chi_*(s, \omega, \kappa).$$

Роль влияния остальных параметров на критические условия хорошо известна из классической теории воспламенения [1, 5, 6].

Анализ полученных данных (рис. 4) позволил установить следующее.

1. Учет теплообмена излучением в отличие от классических задач теории воспламенения носит для теории химической конденсации принципиальный характер, так как с этим видом теплообмена связано существование критических условий (при  $s < 1$ ). Однако в этих случаях оказывается важным рассмотрение и конвективного теплообмена (см.

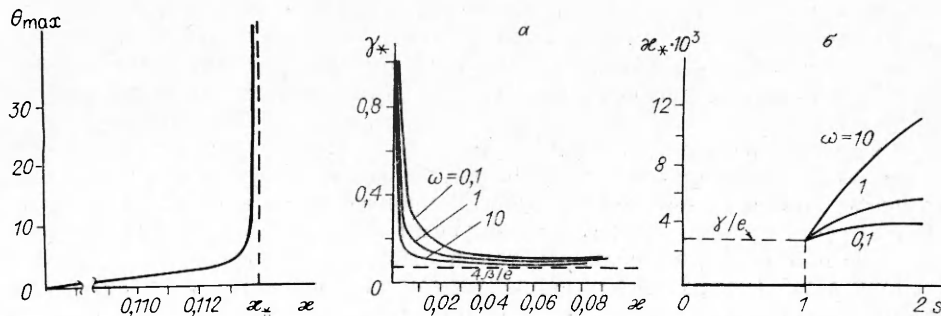


Рис. 3. Максимальный разогрев системы при  $s = 2$ ,  $n = 2$ ,  $\omega = 10$ ,  $\gamma = 0,1$ ,  $\beta = 0,05$ ,  $\chi = 0$ ,  $\Theta_n = 0$ .

Рис. 4. Зависимости  $\gamma_*(\omega)$  для цилиндра (а) и  $\kappa_*(s)$  (б) при  $\beta = 0,05$ ,  $\gamma = 0,1$ .

а)  $s = 0,1$ ,  $\Theta_n = 0$ ; б)  $n = 2$ ,  $\chi = 0$ .

рис. 4, а). Способ расчета критических условий зависит от соотношения между конвективной и лучистой составляющей теплообмена. При  $\kappa \rightarrow 0$  (велика роль конвективной теплопередачи) расчет критических условий является существенно нестационарной задачей; при  $\kappa \rightarrow \infty$  (конвекция незначительна) предел воспламенения может быть найден методами стационарной теории теплового взрыва [5] (при  $\beta \rightarrow 0$ ,  $\kappa_* = 4\beta\gamma/e$ ).

2. При наличии нестационарного теплообмена на предел воспламенения оказывает влияние теплоемкость системы (параметр  $\omega$ ). Однако это влияние противоположно для  $s > 1$  и  $s < 1$ . При  $s > 1$  (см. рис. 4, б) с увеличением  $\omega$  значение  $\kappa_*$  возрастает. Связано это с тем, что повышение темпа нагрева образца приводит вследствие температурной зависимости скорости роста толщины образца к большим теплотерям. Для  $s < 1$  (см. рис. 4, а), наоборот, увеличение поперечных размеров снижает теплотерю, вследствие чего предел самовоспламенения с ростом  $\omega$  понижается.

3. Для плоской симметрии критические условия существуют как за счет конвекции, так и излучения. Здесь специфика поставленной задачи сводится лишь к учету возрастания теплоемкости системы, влияющей на величину индукционного периода. Пределы воспламенения находятся методами стационарной теории теплового взрыва [5] (при  $\beta \rightarrow 0$   $\kappa_* = \gamma/e$ ).

Таким образом, при экзотермическом осаждении конденсированного продукта на подложку появляется ряд новых макрокинетических эффектов, исследование которых представляет интерес с позиций количественного описания режимов протекания практически важных реакций, а также решения обратных задач теории воспламенения. Допущения о термической безградиентности нагрева, используемые при анализе, не являются строгими, однако в реальных ситуациях ими, по-видимому, можно пользоваться. Оценим изменение критерия  $Vi$  при осаждении соединений типа  $Si_3N_4$ ,  $SiC$  на тонкую нить — подложку диаметром 10 мкм. В этом случае для десятикратного увеличения диаметра образца при  $\alpha \approx 10^{-2}$  кал/(см<sup>2</sup> · с · град) значение  $Vi \approx 10^{-2} \ll 1$ , в результате чего первоначальное отсутствие распределения температуры по сечению образца нарушиться не может.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Белый В. И., Васильева Л. Л., Гриценко В. А. и др. Нитрид кремния в электронике. — Новосибирск: Наука, 1982.
2. Хайкин Б. И., Блошенко В. Н., Мержанов А. Г. ФГВ, 1970, 6, 4, 474.
3. Лыков А. В. Тепломассообмен: Справочник. — М.: Энергия, 1978.
4. Кутателадзе С. С. Основы теории теплообмена. — М.; Л.: Машигиз, 1957.
5. Кутателадзе С. С., Боришанский В. М. Справочник по теплопередаче. — Л.; М.: Госэнергоиздат, 1959.
6. Семенов Н. Н. Цепные реакции. — Л., 1934.
7. Мержанов А. Г., Дубовицкий Ф. И. Докл. АН СССР, 1958, 120, 5, 1068.

Поступила в редакцию 29/II 1988,  
после доработки — 15/VI 1988

УДК 543.226

#### ПРИЛОЖЕНИЕ МЕТОДА ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫХ МНОЖИТЕЛЕЙ К ОБРАБОТКЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ТЕПЛОВому И ЭЛЕКТРОТЕПЛОВому ВЗРЫВу

В. Т. Гонтковская, И. С. Гордополова, Н. И. Озерковская,  
А. Н. Перегудов  
(Черноголовка)

Процессы горения и взрыва в настоящее время широко используются для получения кинетической информации. В [1] показано, что, используя данные по пределам теплового взрыва, можно получать сведения о кинетике химической реакции и определять энергию активации  $E$ .