

ТРЕХМЕРНОЕ ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ПАРОВ КРЕМНИЯ В ХОДЕ НАСЫЩЕНИЯ ПОРИСТОЙ УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ

© 2024 г. В. А. Демин^{1, 3, *}, Т. В. Демина^{1, 2}

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Россия

² Институт механики сплошных сред УрО РАН, г. Пермь, Россия

³ Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Россия

*E-mail: demin@psu.ru

Поступила в редакцию 06.05.2024 г.

После доработки 18.07.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

Получено новое уравнение переноса паров кремния в постороннем газе, описывающее процесс высокотемпературного силицирования пористого углеродного волокна. Модифицированное нелинейное уравнение диффузии выводится из полной системы уравнений гидродинамики. Дополнительный конвективный перенос кремния в нем описывается квадратичным по градиенту концентрации слагаемым. Его вклад характеризуется новым параметром, который имеет такую же размерность, как коэффициент диффузии, и зависит от характеристик несущего газа. Демонстрация работоспособности полученного уравнения в частных производных осуществляется на примере трехмерного численного моделирования переноса паров кремния в реторте применительно к условиям, наиболее приближенным к некоторому технологическому процессу. Показано, что после начала испарения с зеркала расплава кремний довольно быстро заполняет практически все пространство реторты за исключением тонкого пограничного слоя вблизи изделия: предполагается, что на нем происходит полное поглощение кремния. Теоретический вывод хорошо согласуется с экспериментом, так как предлагается градиент концентрации на поверхности углеродного изделия достаточный для его силицирования за время, наблюдаемое в эксперименте. Разработанный подход противопоставляется модели чисто диффузионного транспорта, который, как оказалось, не объясняет столь интенсивный массоперенос кремния в реторте.

DOI: 10.31857/S0040364424060102

ВВЕДЕНИЕ

Некоторые физические эффекты, наблюдаемые в разреженных газах, до сих пор вызывают дискуссию по причине того, что объективно отсутствует возможность проведения полноценных детальных экспериментов по проверке теоретических моделей рассматриваемых процессов. Как правило, измеряемые в подобных экспериментах величины представляют собой довольно скудные выходные данные, из которых весьма затруднительно сложить полную картину явления. Одно из таких весьма парадоксальных явлений сопровождает высокотемпературный процесс парофазного силицирования пористых углеродных матриц [1], когда в рабочем пространстве реторты вопреки теоретическим предсказаниям наблюдается аномально сильный перенос газообразного кремния от зеркала

расплава к изделию. Процесс осуществляется при достаточно высоких температурах (порядка 2000 К), а также в условиях среднего вакуума, поэтому никакие промежуточные измерения в ходе реализации этой технологии не производятся. Оценка, насколько положительным является парофазное воздействие кремния на изделие, производится на основании анализа привеса конечного продукта и по его физико-химическим свойствам, в результате чего подтверждается эффективность данной процедуры. Тем не менее в настоящее время достигнуты значительные успехи в формировании карбидокремниевых покрытий на различных подложках за счет высокотемпературного взаимодействия паров кремния и углерода, полученного пиролизом метана [2].

Проблемой до сих пор является то, что процесс парофазного силицирования становится в

значительной степени менее управляемым для крупногабаритных изделий, когда отдельные части образца по каким-то причинам не насыщаются кремнием. Для более успешного управления этой технологией в работах [3–5] были осуществлены попытки численного моделирования происходящих в реторте процессов. Однако уже на самом первом этапе описания подвода газообразного кремния к изделию возникла непреодолимая коллизия. Результаты расчетов, выполненных на основании так называемой диффузионной модели переноса паров кремния, показали фактическую невозможность силицирования изделия за разумное время по причине предсказания чрезвычайно слабого подвода газообразного кремния к поверхности образца. В действительности же этот процесс на практике реализуется и давно применяется в технологии производства композиционных материалов, изготавливаемых на основе углеродного волокна [1].

Таким образом, возникает задача теоретического объяснения наблюдаемого эффекта аномально интенсивного переноса паров кремния через несущий газ в условиях среднего вакуума. Иными словами, требуется разработать и апробировать физико-математическую модель, которая бы количественно описывала массоперенос кремния от расплава к поверхности образца. Главное условие, выдвигаемое к этой модели – простота в реализации, чтобы была возможность применять ее при расчете сложных трехмерных геометрий. В качестве примера реализации подобной цели можно привести работу [6], в которой была сделана попытка редуцирования полной системы уравнений химической кинетики с участием большого числа компонентов в реакциях, сопровождающих горение. В данной работе предлагается принципиально новая идея упрощения полной системы уравнений гидродинамики применительно к процессам массопереноса в разреженных газах, которая не встречалась авторам в литературе.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим сначала задачу в простейшей формулировке, что должно наиболее выпукло продемонстрировать все недостатки диффузионной модели. Пусть имеется расплав кремния, с поверхности которого происходит интенсивное испарение (рис. 1а). Источник пара находится в герметичной реторте в условиях среднего вакуума. Несущей средой в таких экспериментах, как правило, является инертный газ (в данном случае аргон). Для простоты исключим все лишнее пространство из расчетной области. Образец имеет характерный размер $H = 0.4$ м, расстояние от зеркала расплава до изделия состав-

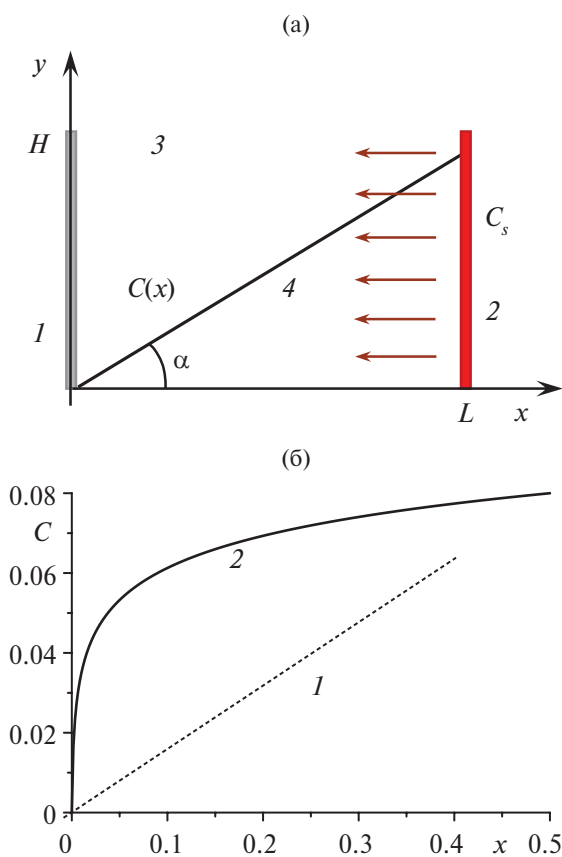


Рис. 1. Геометрия задачи (а): 1 – поверхность образца, 2 – зеркало расплава, 3 – рабочее пространство реторты, 4 – линейное распределение концентрации паров кремния; (б) – сравнение распределений концентрации паров кремния для разных моделей: 1 – решение классического уравнения диффузии, 2 – распределение концентрации кремния согласно модифицированному уравнению диффузии.

ляет $L = 0.6$ м. Сила тяжести в рассматриваемых процессах практически не оказывает влияния на перенос компонентов, поэтому допустима одномерная постановка задачи при условии, что поверхности образца и зеркала расплава параллельны друг другу. Как будет видно далее, именно из одномерной постановки становится ясно, что в условиях среднего вакуума диффузионная модель не работает при описании переноса газообразного кремния от поверхности расплава к изделию.

Сначала оценим коэффициент диффузии для паров кремния в постороннем газе в условиях среднего вакуума. Для этого достаточно воспользоваться известной формулой молекулярно-кинетической теории [7], в рамках которой основные кинетические коэффициенты в разреженных газах предсказываются с допустимой точностью:

$$D = \frac{3}{8} \frac{kT}{\sigma_{12} p} \sqrt{\frac{\pi kT}{2\mu_{12}}} = \frac{3}{8} \frac{(kT)^{3/2}}{d_{Si}^2 p \sqrt{\pi m_0}}.$$

Здесь σ_{12} — эффективное сечение рассеяния для двух частиц; μ_{12} — приведенная масса; k — постоянная Больцмана; $m_0 = 4.7 \times 10^{-26}$ — масса одного атома кремния, кг; $d_{Si} = 2.3 \times 10^{-10}$ м — диаметр атома кремния [8]. Для двух примерно одинаковых по массе и размерам частиц имеем $\sigma_{12} = \pi d^2$, $\mu_{12} = m_0/2$. Парциальное давление аргона для условий среднего вакуума принято равным $p = 100$ Па. В результате при температуре $T = 1800$ К получаем $D = 0.7$ м²/с. Столь аномально большое значение коэффициента диффузии связано с двумя очевидными факторами: сильной разреженностью среды в условиях среднего вакуума и высокой температурой.

Принимая во внимание полученное значение D , можно подумать, что в данных условиях диффузия играет определяющую роль в процессе переноса кремния, поэтому всеми остальными факторами можно пренебречь. Как уже отмечалось, в [3–5] была сделана попытка построить полную численную модель силицирования изделия, включая перенос газообразного кремния в реторте от зеркала расплава к поверхности образца и последующее заполнение пор углеродного материала, т.е. решалась полная сопряженная задача массопереноса, результатом чего должно быть количественное предсказание привеса кремния в пористой матрице. Ввиду очевидной сложности сопряженной задачи для описания переноса кремния в реторте использовалось простейшее уравнение диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right), \quad (1)$$

где C — массовая концентрация газообразного кремния. Результат расчетов [3–5] оказался неожиданным, так как фактически была продемонстрирована невозможность силицирования образцов за разумное время. Численное моделирование показало, что за счет диффузии на поверхности образца всегда формируется крайне слабый градиент концентрации, величина которого явно недостаточна, чтобы обеспечить требуемый поток кремния внутрь пористого материала. Очевидность этого результата вытекает из анализа предельного случая в виде стационарного одномерного решения уравнения (1). В этом пределе при $\partial/\partial t = 0$ и условии однородности по y и z имеем применительно к рис. 1 простейшую краевую задачу:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0; \quad C(0) = 0, \quad C(L) = C_s.$$

Однородные граничные условия типа Дирихле означают, что на зеркале расплава задается концентрация насыщенных паров кремния C_s , а на левой границе из-за полного поглощения газообразного кремния пористой средой поддерживается равенство нулю концентрации. Очевидно, что решением такой краевой задачи может быть только линейная зависимость. В используемых обозначениях решение имеет вид

$$C(x) = \frac{C_s}{L} x.$$

Многочисленные эксперименты разных авторов [9,10] показывают, что при данных температурах давление насыщенного пара кремния очень мало и составляет порядка $p_s = 10$ Па. Плотность потока кремния в образец определяется законом Фика

$$j_k = -\rho D \nabla C = -D \nabla \rho_k, \quad (2)$$

где ρ_k — плотность газообразного кремния. Из уравнения Менделеева–Клапейрона следует, что плотность пара на зеркале расплава, отвечающая насыщенному состоянию, очень мала: $\rho_k = \frac{p_k \mu_k}{RT} = 1.87 \times 10^{-5}$ кг/м³. Здесь R — универсальная газовая постоянная, μ_k — молярная масса кремния. Оценка плотности выполнена при $T = 1800$ К.

Так как линейное распределение подразумевает постоянный градиент концентрации, то из формулы (2) для расстояния $L = 0.6$ м получаем $j_k = 2.18 \times 10^{-5}$ кг/(м² с). За 1 ч такая плотность потока обеспечивает привес образца максимум на 79 г кремния на квадратный метр площади. Принимая во внимание реальное значение пористости углеродного волокна, этой плотности потока недостаточно, чтобы произвести надлежащее заполнение пор композиционного материала. Однако в действительности процесс хоть и является нестабильным, но все же осуществляется при определенных условиях. Этот факт означает, что диффузия является не единственным механизмом транспорта паров кремния. Если не использовать законы статистической физики, а попытаться исходить из подхода сплошной среды, то более общим уравнением транспорта в многокомпонентных средах является уравнение [11], учитывающее конвективный перенос:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\mathbf{V} \nabla) C = D \Delta C.$$

Здесь \mathbf{V} — среднемассовая скорость элемента смеси. Однако сразу возникает вопрос о математическом замыкании этого уравнения, так как поле скорости само подлежит определению. Эту роль в гидрогазодинамике выполняет уравнение Навье–Стокса. Оно представляет собой три диф-

ференциальных уравнения в частных производных для трех компонент скорости. Однако в это уравнение входят переменные плотность и давление. Нет никаких оснований предполагать, что двухкомпонентная газовая среда, в которой на зеркале расплава идет интенсивное испарение, а на поверхности образца — полное поглощение пара, имеет постоянную плотность. Поэтому для плотности необходимо использовать полноценный закон сохранения массы в дифференциальной форме. В результате полная система уравнений становится очень громоздкой и ресурсоемкой в плане приложения к трехмерным расчетам со сложным распределением источников и стоков. Тем не менее, не теряя из виду поставленную цель, требующую учесть конвективный механизм переноса, попытаемся максимально упростить сформулированную выше задачу.

Физически понятно, что осредненное движение газа связано с избытком паров кремния на зеркале расплава. Именно интенсивное испарение с поверхности расплава создает градиент давления, являющийся источником массопереноса в системе. Второй аспект, который сильно ограничивает и упрощает класс искомых решений, заключается в том, что для рассматриваемого процесса транспорта кремния характерно быстрое установление и стационарное просачивание пара через посторонний газ без потери устойчивости движения, которое не сопровождается какими-то волновыми эффектами. Иными словами, оценим слагаемые в обобщенном уравнении Навье—Стокса, рассматривая фильтрацию пара через несущий газ как течение флюида через пористую среду. Аргон, как инертный несущий газ, никак не взаимодействует ни с излучением, ни с расплавом, поэтому будем его считать в среднем неподвижным в реторте. В дальнейшем будем полагать движущимся только пар. Далее в ходе рассуждений, следуя [11], будем различать поровую скорость \mathbf{v} и скорость фильтрации \mathbf{v} . Скорость фильтрации определяется по общему расходу флюида и связана с поровой скоростью соотношением $\mathbf{v} = \phi \mathbf{v}$, где ϕ — пористость несущей среды. Для поровой скорости имеем известное в теории фильтрации уравнение в приближении Дюпюи—Форхгеймера [12]

$$\rho_k \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} \right) = -\nabla p - \frac{\eta}{k} \mathbf{v} + \rho_k \mathbf{g}. \quad (3)$$

Здесь η — динамическая вязкость, k — проницаемость, p — поле давления, \mathbf{g} — ускорение силы тяжести. В этом уравнении предполагается, что трение линейно зависит от скорости фильтрации. Переходя полностью к скорости фильтрации, получаем

$$\rho_k \left(\phi^{-1} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \phi^{-2} (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} \right) = -\nabla p - \frac{\eta}{k} \mathbf{v} + \rho_k \mathbf{g}. \quad (4)$$

В первую очередь оценим слагаемые в левой и правой частях этого уравнения, содержащие скорость. Также выявим, насколько важным является действие силы тяжести при описании данного процесса. Воспользуемся формулой для динамической вязкости из работы [13]. В этой работе данный материальный параметр оценивался применительно к рассматриваемому процессу силицирования, исходя из известных формул молекулярно-кинетической теории [7]:

$$\eta = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{(m_0 k T)^{\frac{1}{2}}}{d_k^2} = 1.1 \times 10^{-4} \frac{\text{М}^2}{\text{с}}.$$

Нетривиальным, но тем не менее легко определяемым параметром является пористость аргона ϕ . Заметим, что она вычисляется достаточно точно без каких-то излишних и необоснованных предположений. По определению пористость равна доле пустого пространства от занимаемого несущей средой объема. Пусть v_0 — объем одного атома аргона, $n_a = p_a / kT$ — число частиц в единице объема (парциальное давление аргона $p_a = 100$ Па). В результате имеем значение пористости, чрезвычайно близкое к единице: $\phi = 1 - v_0 n_a = 0.9999999979$. Пористость несущей среды близка к единице, так как атомы аргона как рассеивающие центры занимают чрезвычайно малый объем.

Еще одним неординарным параметром в уравнении (4) является проницаемость k . Для расчета проницаемости используется известная формула Козени—Кармана [12]. Эта формула имеет в теории пористых сред широкое применение и выводится из самых общих геометрических соображений. В результате получаем

$$k = \frac{\kappa_0 \phi^3}{(1 - \phi)^2} = 2 \times 10^{-3} \text{ м}^2,$$

где κ_0 — константа Козени—Кармана, которая вычисляется согласно оценке $\kappa_0 = a^2$; $a = 1.4 \times 10^{-10}$ м — характерный размер обтекаемого препятствия (здесь атомов аргона).

Подчеркнем еще раз модельный характер подвижных атомов несущей среды (аргона) как пористого материала с некоторой эффективной проницаемостью. Согласно предлагаемой модели, газообразный кремний, как некий флюид, фильтруется через несущую среду за счет того, что пар кремния в избытке рождается на зеркале расплава и поглощается на противоположной границе. Фактически в силу крайней разреженности несущей среды учет конвективного переноса в модели отражает наличие в общем потоке существенной доли атомов кремния, движу-

щихся по практически прямолинейным траекториям от зеркала расплава к поверхности изделия. Справедливость подобного допущения подтверждается достаточно большой длиной свободного пробега в аргоне, которая составляет

$$l = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d_a^2 p_a} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 1800}{\sqrt{2}\pi (1.4 \times 10^{-10})^2 \times 100} = 2.8 \times 10^{-3} \text{ м.}$$

Еще один важный параметр — это макроскопическая скорость элемента газа (скорость фильтрации). В этом вопросе будем опираться на закон Герца—Кнудсена [14], который достаточно универсальным образом описывает испарение жидкостей. Так, атомы кремния отрываются от поверхности расплава со среднеквадратичной скоростью, значение которой при $T = 1800$ К составляет примерно 1250 м/с. Осредняя по всевозможным направлениям, получаем величину проекции скорости на нормаль, которая по смыслу представляет собой скорость доли атомов кремния, не участвующих в столкновениях с рассеивающими центрами $v_6 \sim 625$ м/с. По порядку величины это вклад в среднюю скорость потока со стороны атомов с баллистическими траекториями. Вклад в скорость тех атомов, которые испытывают многократные столкновения и имеют блуждающие траектории, оценивается по коэффициенту диффузии $v_d \sim D/L = 1$ м/с. Если предположить, что число атомов с баллистическими и блуждающими траекториями паритетно, то среднее значение скорости фильтрационного потока можно оценить как $v = (v_6 + v_d)/2 = 313$ м/с.

Оценим теперь, следуя [15], величину каждого слагаемого в уравнении (4), принимая во внимание, что пористость такой среды близка к единице и рассматривается стационарное течение ($\partial/\partial t = 0$):

$$|\rho_k \varphi^{-2} (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v}| \sim \rho_k \frac{v^2}{L} = 1.87 \times 10^{-5} \frac{313^2}{1.0} = 1.8,$$

$$\left| \frac{\eta \mathbf{v}}{\kappa} \right| = \frac{1.1 \times 10^{-4} \times 313}{2 \times 10^{-3}} = 17.1,$$

$$|\rho_k \mathbf{g}| = 1.87 \times 10^{-5} \times 10 = 1.87 \times 10^{-4}.$$

Из данных оценок видно, что вязкое (диссипативное) слагаемое является доминирующим в этом уравнении, т.е. инерционное (нелинейное) слагаемое и сила тяжести пренебрежимо малы по сравнению с вязким членом

$$\left| \frac{\eta \mathbf{v}}{\kappa} \right| \gg |\rho_k \varphi^{-2} (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v}| \gg |\rho_k \mathbf{g}|.$$

Следовательно, в уравнении (4) остаются вязкое слагаемое и член с градиентом давления, в результате чего имеем выражение для скорости в форме хорошо знакомого закона Дарси:

$$\mathbf{v} = -\frac{\kappa}{\eta} \nabla p_k. \quad (5)$$

За счет испарения на зеркале расплава и поглощения на изделии в реторте имеет место средний градиент плотности паров кремния. Так как давление газа в общем случае пропорционально плотности, это порождает градиент давления кремния, который выступает в роли дополнительной «конвективной» силы помимо диффузии. Найдем связь парциального давления кремния с массовой концентрацией C . По определению под массовой концентрацией понимается

$$C = \frac{m_k}{m_a + m_k} = \frac{\rho_k}{\rho_a + \rho_k},$$

тогда плотность кремния выражается через относительную массовую концентрацию следующим образом: $\rho_k = C \rho_a / (1 - C)$. Запишем уравнение состояния для парциального давления кремния через плотность кремния и подставим туда соотношение для концентрации

$$p_k = \frac{RT}{\mu_k} \rho_k = \frac{RT}{\mu_k} \frac{C}{1 - C} \rho_a. \quad (6)$$

Далее подставим этот результат в закон Дарси (5), пренебрегая пространственными неоднородностями плотности аргона и температуры в реторте. Также учтем тот факт, что концентрация кремния в действительности никогда не достигает единицы. Аргон или остаточный воздух присутствуют в реторте всегда, и их концентрация примерно на порядок превышает концентрацию паров кремния. В результате разложим в формуле (6) множитель $C/(1 - C) \approx C + \dots$ в ряд по малым C и ограничимся в итоговом выражении первым исчезающе малым (линейным) членом. Закон Дарси (5) приобретает вид

$$\mathbf{v} = -\frac{\kappa}{\eta} \nabla p_k = -\frac{\kappa}{\eta} \frac{RT \rho_a}{\mu_k} \nabla C. \quad (7)$$

Скорость в этом законе является результатом компенсации градиента давления вязким трением. Единственной причиной движения в законе Дарси является градиент давления. Тем не менее в уравнение переноса (3) входит среднемассовая скорость

$$\mathbf{V} = \frac{\rho_a v_a + \rho_k v_k}{\rho_a + \rho_k} = \frac{\rho_k v_k}{\rho_a + \rho_k} \approx \frac{\rho_k v_k}{\rho_a}.$$

Аргон считается в среднем неподвижным ($v_a = 0$). Подставляя (7) в данную формулу, исключаем из обобщенного уравнения переноса примеси (3) скорость и получаем окончательно уравнение

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D_c (\nabla C)^2 = D \Delta C. \quad (8)$$

Теперь это более сложное дифференциальное уравнение в частных производных с нелинейностью типа квадрата градиента концентрации, но все же для одной переменной $C(x, y, z, t)$. В этом уравнении параметр D_c имеет вид

$$D_c = \frac{\kappa RT \rho_{\kappa}}{\eta \mu_{\kappa}}.$$

Он отвечает за вклад конвективного переноса в общий массоперенос паров кремния в системе. В некотором смысле уравнение (8) является эталонным: оно известно математикам [16], которые специализируются на нелинейных уравнениях в частных производных. Однако ранее это уравнение не привлекало внимания физиков, так как нелинейный член в нем для физически реализуемых постановок всегда оставался малым.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ

Наиболее ярко физическая разница между новым нелинейным уравнением (8) и классическим уравнением диффузии (1) видна на примере одномерного стационарного решения. При условии $\partial/\partial t = 0$ уравнение (8) приводится к виду

$$-(\nabla C)^2 = \psi \Delta C, \quad \psi = \frac{\eta \mu_{\kappa} D}{\kappa RT \rho_{\kappa}}, \quad (9)$$

где ψ — новый безразмерный параметр. Оценим значение введенного параметра, который определяет «отношение» диффузионного механизма переноса к конвективному. Все параметры в формуле известны, поэтому расчет приводит к $\psi = 0.048 \ll 1$. Это означает, что в рассматриваемых условиях конвективный перенос должен давать существенный вклад в транспорт паров кремния.

В одномерной постановке применительно к геометрии задачи, представленной на рис. 1а, уравнение (9) имеет точное решение. Сформулируем краевую задачу для неизвестной функции $C(x)$ в виде обыкновенного дифференциального уравнения второго порядка и двух однородных граничных условий:

$$-\left(\frac{dC}{dx}\right)^2 = \psi \frac{d^2 C}{dx^2},$$

$$C(0) = 0, \quad C(L) = C_s.$$

Заменой переменной порядок уравнения понижается [17], и затем оно элементарно интегрируется. В результате с учетом упомянутых выше однородных граничных условий получаем логарифмическую зависимость

$$C(x) = \psi \ln \left(\frac{x}{L} (\exp(C_s/\psi) - 1) + 1 \right). \quad (10)$$

Для полноты можно вычислить производную от этого решения на левой границе. Это значение производной дает плотность потока паров кремния $j_{\kappa} = 3.0 \times 10^{-4}$ кг/(м² с) на порядок выше, чем в случае чисто диффузионного переноса, т.е. предсказываемое время силицирования уменьшается в 10 раз(!). Представим в качестве примера график зависимости $C(x)$ для $L = 0.5$ м (рис. 1б). Сейчас решение представляет собой выпуклую функцию. Как видно из рис. 1б, наибольшее значение производной имеет место как раз на левой границе области определения, т.е. на поверхности изделия. Плотность потока пропорциональна величине производной. Таким образом, учет независимого конвективного переноса паров кремния в дополнение к диффузионному переносу позволяет объяснить наблюдаемую в экспериментах большую скорость высокотемпературного насыщения углеродного материала в условиях среднего вакуума. Пары кремния заполняют теперь практически все рабочее пространство реторты. Только вблизи самого изделия в тонком пограничном слое (ввиду предполагаемого полного поглощения) концентрация паров кремния стремится к нулю. Это хорошо согласуется с данными натурного эксперимента в том смысле, что конденсация кремния на образце может интенсивно проходить при его нахождении в реторте на значительном удалении от тиглей.

МЕТОД РЕШЕНИЯ ТРЕХМЕРНОЙ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ЗАДАЧИ

Очевидно, что разница, выявленная для одномерных стационарных уравнений, должна присутствовать в решениях пространственных задач. Трехмерная более реалистичная геометрия задачи представлена на рис. 2. Интегрирование уравнения (8) в трехмерной постановке с гра-

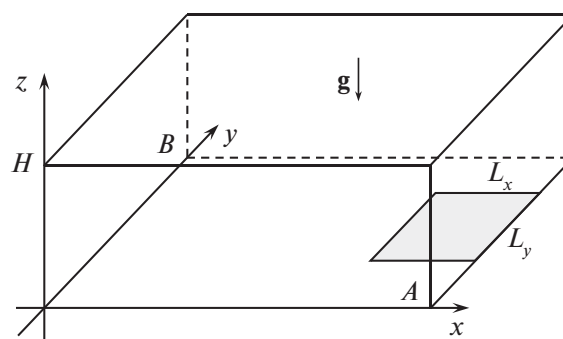


Рис. 2. Стереометрическое изображение расчетной области: серая область — горизонтальное зеркало расплава, левая вертикальная стенка — поверхность образца.

ничными условиями, когда на зеркале расплава задается концентрация насыщения, а на поверхности образца имеет место полное поглощение кремния, производилось методом конечных разностей в соответствии с явной схемой [18]. На всех остальных границах ставилось условие непроницаемости. Для обеспечения устойчивости расчетной схемы производные по координате x вычислялись по формулам первого порядка точности «разностями назад». Производные по координатам y и z вычислялись по формулам второго порядка точности в виде центральных разностей. Шаг по времени выбирался из соображений устойчивости вычислительной процедуры в соответствии с критерием Куранта. В ходе расчетов использовался авторский программный код, реализованный на языке программирования Фортран-90.

Реторта представляет собой прямоугольный параллелепипед высотой $H = 0.4$ м с квадратным основанием со сторонами $A = B = 0.6$ м. В ходе расчетов использовалась равномерная сетка. Рабочее число узлов по осям x , y и z принималось равным соответственно 101:101:51. Зеркало расплава тоже предполагается квадратным ($L_x = L_y$). Под него выделялось количество узлов, равное 21×21 . Расчеты выполнялись для двух значений конвективного параметра $D_c = 22.1$ и 52.2 м²/с. Второе значение является более реалистичным и отвечает приведенным выше значениям материальных параметров. Как и в случае аналитического решения, коэффициент диффузии принимался равным $D = 0.7$ м²/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Помимо численного решения полного нелинейного уравнения (8) для сравнения рассматривался предельный случай с $D_c = 0$. Он отвечает чисто диффузионному механизму переноса согласно уравнению (1). В начальный момент

времени в реторте концентрация паров кремния полагается равной нулю. На зеркале расплава всегда $C = C_s$. По условию задачи изделие полностью поглощает пары кремния, поэтому при $x = 0$ имеем $C = 0$. Расчеты показывают, что испарение в системе начинается сразу достаточно интенсивно, в результате уже в момент времени $t = 0.03$ с кремний, хоть и в небольших количествах, но достигает противоположных стенок реторты. Распределения концентрации в двух горизонтальных сечениях вблизи дна на высоте $h = 0.008$ м и чуть выше середины полости при $h = 0.233$ м представлены на рис. 3. Параметр конвективного переноса $D_c = 22.1$ м²/с.

Вблизи дна область над самой поверхностью расплава насыщена парами кремния, а далее концентрация медленно убывает и по мере приближения к образцу плавно устремляется к нулю. На высоте чуть выше середины полости (рис. 3б) зеркало расплава не так сильно влияет на поле концентрации. При $h = 23.3$ см концентрация над тиглем с расплавом приблизительно в три раза меньше, чем вблизи дна, и тоже убывает до нуля при приближении к левой границе. Теперь проанализируем решение классического уравнения диффузии (1). Результаты численного моделирования при $D_c = 0$ представлены на рис. 4 в момент времени $t = 0.7$ с.

Первое, что показывают расчеты, распространение паров кремния только за счет одной диффузии идет медленнее, но качественно картины распределений выглядят весьма схожими. На первый взгляд может показаться, что существенное различие между решениями уравнений (1) и (8) имеет место только в пределе одномерной постановки. Однако это не так. Для того чтобы выявить качественную разницу между решениями этих уравнений, необходимо в обоих случаях выйти на стационарные режимы массопереноса.

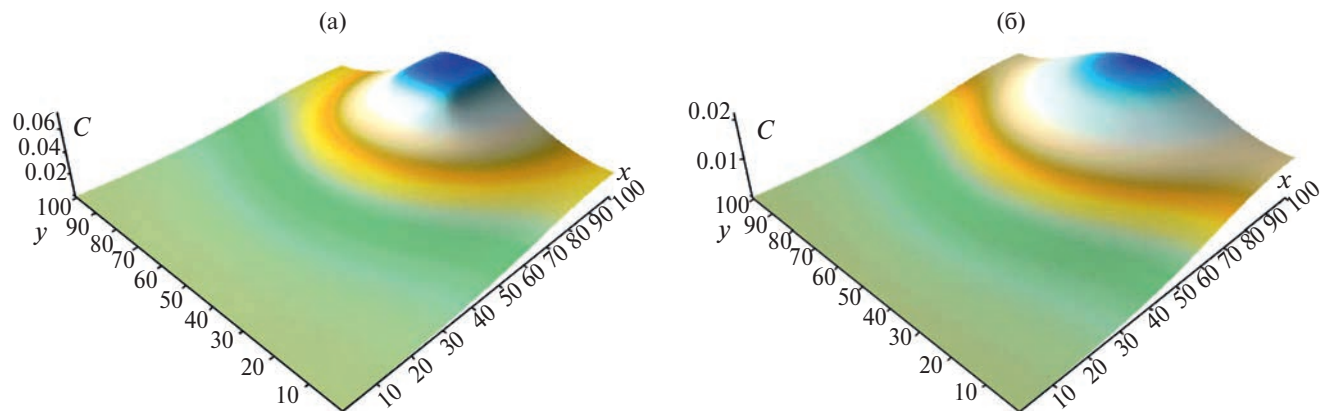


Рис. 3. Поля концентрации паров кремния в горизонтальном сечении согласно модифицированному уравнению диффузии: (а) — вблизи дна, (б) — чуть выше середины полости.

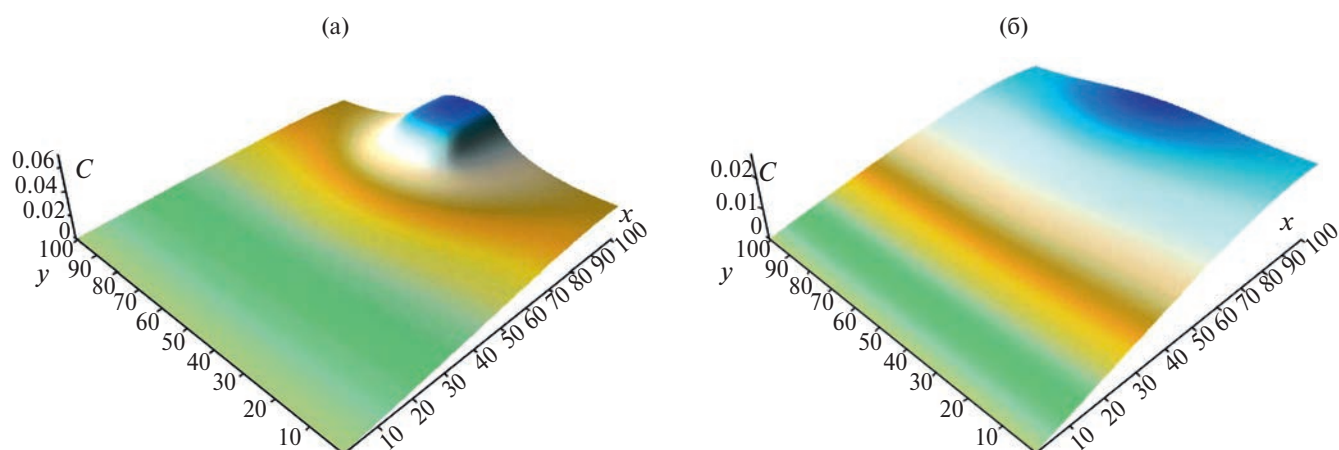


Рис. 4. Поля концентрации паров кремния в горизонтальном сечении согласно классическому уравнению диффузии: (а) — вблизи дна, (б) — чуть выше середины полости.

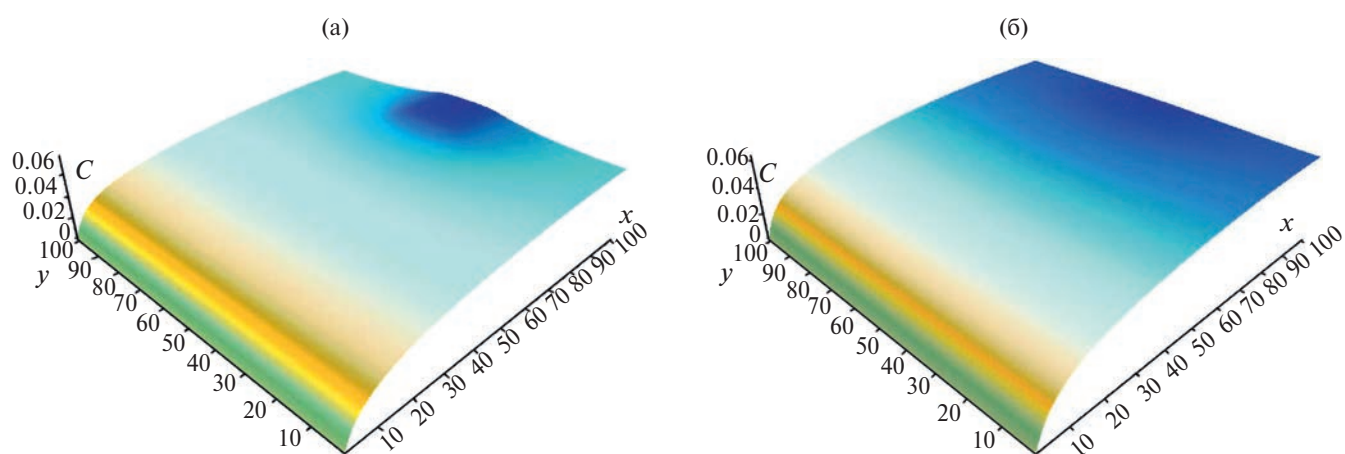


Рис. 5. Поля концентрации паров кремния в установившемся режиме согласно модифицированному уравнению диффузии: (а) — вблизи дна, (б) — чуть выше середины полости.

На рис. 5 изображены поля концентрации в горизонтальном сечении на более длительных временах. Выход на стационар достигается за разное время. В случае модифицированного уравнения диффузии (8) это происходит быстрее. На рис. 5 представлены изолинии концентрации для $t = 0.7$ с. Видно, что на более длительных временах, когда система выходит на стационарный режим, распределение концентрации в зависимости от координаты x становится абсолютно схожим с логарифмическим профилем (10). Для сравнения приведем аналогичные распределения концентрации в момент времени $t = 1.3$ с для классического уравнения диффузии (1). В случае $D_c = 0$ горизонтальные сечения полей концентрации изображены на рис. 6. Можно видеть, что, как и ранее, при приближении к поверхности изделия ($x = 0$) значение кон-

центрации убывает практически в соответствии с линейным законом.

В [3–5] предсказывалось, что для того, чтобы в ходе силицирования пар кремния преодолел диффузионный барьер в виде разреженной атмосферы постороннего газа, требуется ставить тигли с расплавом как можно ближе к изделию, чтобы градиент концентрации на входе в изделие был как можно больше. Однако многочисленные эксперименты показывают, что этот фактор не является решающим при оптимизации технологического процесса. Некоторые области крупногабаритного изделия не насыщаются кремнием, несмотря на то, что тигли с расплавом расположены максимально близко к поверхности образца. Таким образом, конденсационные процессы внутри пор не наблюдаются в ходе парового силицирования не из-за недостатка га-

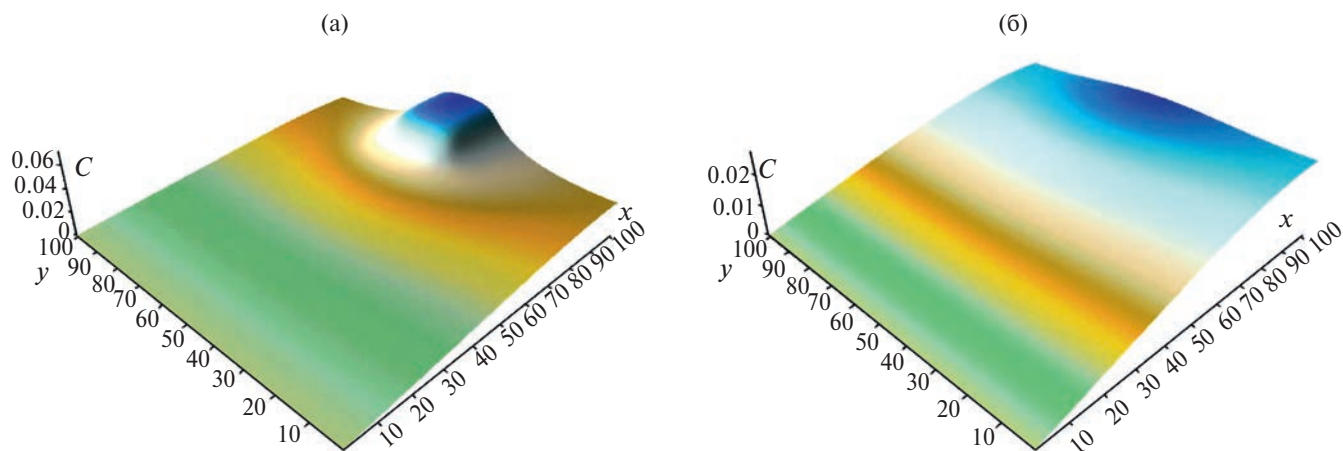


Рис. 6. Поля концентрации паров кремния в установившемся режиме согласно классическому уравнению диффузии: (а) — вблизи дна, (б) — чуть выше середины полости.

зообразного кремния в реторте, а по причине невыполнения теплофизических условий.

Представленные результаты трехмерного численного моделирования на основе модифицированного уравнения диффузии показывают, что чисто диффузионная модель переноса паров кремния в ходе парофазного силицирования пористых углеродных заготовок неприменима для теоретического описания рассматриваемых процессов. Адекватное количественное описание может быть получено только при учете дополнительных механизмов транспорта, главным из которых является конвективный перенос. Время установления стационарного режима силицирования, равное по порядку величины $t = 1$ с, на три порядка меньше полного времени технологического процесса, которое составляет несколько часов. Результаты расчетов, представленные на рис. 5, показывают, что кремний в реторте есть везде и его достаточно, чтобы организовать на поверхности изделия довольно большой градиент концентрации для насыщения изделия кремнием за разумное время, что полностью подтверждается решенной одномерной сопряженной задачей [19].

В отличие от полной системы уравнений гидродинамики для сжимаемого газа предлагаемое уравнение (8) легко программируется применительно к трехмерным задачам и в главном порядке точности позволяет правильно количественно предсказать массопоток кремния в изделие даже в случае сложной трехмерной геометрии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты прямого численного моделирования показывают, что все главные физические свойства одномерного аналитического решения сохраняются при переходе к трехмерной геоме-

трии с источником паров кремния, имеющим сложную конфигурацию. Таким образом, в стационарном режиме концентрация паров кремния не убывает постепенно от зеркала расплава к поверхности изделия, как это ранее предсказывалось диффузионной моделью, а наоборот, газообразный кремний быстро заполняет практически весь рабочий объем реторты за исключением узкой приграничной области вблизи образца, на поверхности которого происходит поглощение пара. Иными словами, на поверхности изделия возникает достаточно сильный напорный градиент давления, способный обеспечить насыщение пористого углеродного волокна кремнием, что имеет место в эксперименте.

Работа поддержана бюджетной темой № 124021600038-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шикунов С.Л., Курлов В.Н. Получение композиционных материалов на основе карбида кремния силицированием углеродных матриц // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 12. С. 1871.
2. Shikunov S., Kaledin A., Shikunova I., Straumal B., Kurlov V. Novel Method for Deposition of Gas-tight SiC Coatings // Coatings. 2023. V. 13. № 354. 15p. <https://doi.org/10.3390/coatings13020354>
3. Кулик В.И., Кулик А.В., Рамм М.С., Демин С.Е. Разработка модели и численное исследование процессов получения композитов с SiC-матрицей методом парофазного силицирования // Матер. IV Межд. конф. «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. М.: ИМЕТ РАН, 2012. С. 240.
4. Кулик В.И., Кулик А.В., Рамм М.С., Демин С.Е. Численное исследование градиентных газоплазменных процессов получения керамоматричных композитов с SiC матрицей // Матер. V Межд. конф. «Функциональные наноматериалы и вы-

- сокочистые вещества». Суздаль. М.: ИМЕТ РАН, 2014. С. 128.
5. *Гаршин А.П., Кулик В.И., Матвеев С.А., Нилов А.С.* Современные технологии получения волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей // Новые огнеупоры. 2017. Т. 4. С. 20.
 6. *Сон К.Э.* Редуцирование полной системы уравнений химической кинетики для течений многокомпонентных высокотемпературных газов на основе метода частичного локального равновесия // ТВТ. 2020. Т. 58. № 1. С. 81.
 7. *Гиришфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
 8. *Физический энциклопедический словарь.* М.: Сов. энц. / Гл. ред. Введенский Б.А., Вул Б.М. Т. 2. 1962. 608 с.
 9. *Sevastyanov V.G., Nosatenko P.Ya., Gorskii V.V. et al.* Experimental and Theoretical Determination of the Saturation Vapour Pressure of Silicon in a Wide Range of Temperatures // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 13. P. 2073.
 10. *Tomooka T., Shoji Y., Matsui T.* High Temperature Vapor Pressure of Si // J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. 1999. V. 47 (1). P. 49.
 11. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Курс теоретической физики. Т. 6. Гидродинамика. М.: Физматлит, 2001. 736 с.
 12. *Nield D.A., Bejan A.* Convection in Porous Media. N.Y.: Springer, 2006. 654 p.
 13. *Меньшиков А.И.* Теоретические модели конденсационных и адсорбционных процессов при пропитке пористых материалов // Дис. канд. физ.-мат. наук. Томск: Нац. иссл. Томск. политех. ун-т, 2022. 139 с.
 14. *Кнаке О., Странский И.Н.* Механизм испарения // УФН. 1959. Т. LXVIII. Вып. 2. С. 261.
 15. *Демин В.А., Демина Т.В., Марышев Б.С.* Физико-математическая модель переноса газообразного кремния в ходе высокотемпературного силицирования углеродных композитных материалов // Вестн. Пермск. ун-та. Физика. 2022. № 3. С. 48.
 16. *Полянин А.Д., Зайцев В.Ф.* Справочник по нелинейным уравнениям математической физики. Точные решения. М.: Физматлит, 2002. 432 с.
 17. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1984. 831 с.
 18. *Самарский А.А.* Теория разностных схем. М.: Наука, 1989. 616 с.
 19. *Агеева М.В., Демин В.А.* Сопряженный массоперенос и иммобилизация паров кремния при пропитке пористой среды на основе углеродного волокна // Вестн. Пермск. ун-та. Физика. 2023. № 4. С. 5.