

УДК 533.72; 533.59,  
PACS 51.20.+d, 81.90.+c

## Сопряженный массоперенос и иммобилизация паров кремния при пропитке пористой среды на основе углеродного волокна

М. В. Агеева<sup>1,2</sup>, В. А. Демин<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь

<sup>2</sup> Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь

\* demin@psu.ru

Построена сопряженная физико-математическая модель, описывающая высокотемпературный массоперенос паров кремния от зеркала расплава к пористому углеродному материалу, процесс их дальнейшей фильтрации и осаждение внутри образца. Во внешней области распространение паров определяется обобщенным нелинейным уравнением диффузии, которое учитывает дополнительный конвективный массоперенос в рабочем пространстве реторты. Внутри пористого образца поведение газообразного кремния описывается системой уравнений в рамках МИМ-подхода. Предполагается, что осаждение кремния главным образом зависит от распределения температуры внутри образца. Для простоты рассматривается одномерная задача. Граничные условия выбраны с учетом принципиально отличающихся значений проницаемости несущей среды и пористого волокна. Температура вне материала считается постоянной, внутри поддерживается неоднородное распределение. Построенная краевая задача решалась численно с помощью метода конечных разностей. Получены распределения паров кремния вне и внутри образца. Показано, что нелинейность в уравнении массопереноса приводит к искривлению зависимости распределения от зеркала расплава к образцу, что свидетельствует о значительном вкладе конвективного массопереноса в поток паров кремния в этой области.

**Ключевые слова:** сопряженная задача; высокотемпературные процессы; пористая среда; МИМ-модель

*Поступила в редакцию 01.08.2023; после рецензии 12.10.2023; принята к опубликованию 17.10.2023*

## Conjugate mass transfer and immobilization of silicon vapor during the saturation of a porous medium based on carbon fiber

M. V. Ageeva<sup>1,2</sup>, V. A. Demin<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Perm State University, Perm, Russia

<sup>2</sup> Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia

\* demin@psu.ru

We constructed a conjugate physical and mathematical model that describes a high-temperature mass transfer of silicon vapor from the melt mirror to a porous carbon material, the process of its filtration, and deposition inside the sample. In the outer region, the distribution of vapor is determined by a general nonlinear diffusion equation that takes into account the convective mass transfer in the working space of the retort. Inside the porous sample, the behavior of gaseous silicon is described by a system of equations in the framework of the MIM-approach. It is assumed that the

silicon deposition mainly depends on the temperature distribution inside the sample. For simplicity, a one-dimensional problem is considered. The boundary conditions are chosen taking into account the significantly different permeabilities of the carrier medium and the porous carbon fiber. The temperature outside the material is assumed to be constant, while inside a non-uniform distribution is maintained. The constructed boundary value problem was solved numerically with the use of the finite difference method. The distributions of silicon vapor outside and inside the sample were obtained. It is shown that the non-linearity in the mass transfer equation leads to a distortion of the distribution from the melt mirror to the sample, which indicates a significant contribution of the convective mass transfer to the silicon vapor flow in this region.

**Keywords:** conjugate problem; high-temperature processes; porous medium; MIM-model

Received 01 August 2023; revised 12 October 2023; accepted 17 October 2023

doi: 10.17072/1994-3598-2023-4-05-09

## 1. Введение

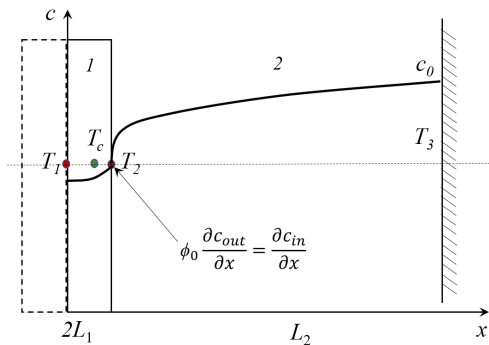
В общепринятом понимании композиционный материал является результатом создания некоторого материнского каркаса и его дальнейшего заполнения связующим. Крайне важны не только состав композиционного материала, но и методика его изготовления. При изменении условий соединения компонентов воедино итоговые характеристики готового изделия могут радикально отличаться по своим свойствам от исходных компонентов. Производство композиционных материалов – процесс сложный и многоступенчатый, и поэтому важным этапом их создания является построение корректной физико-математической модели.

Ранее в работе [1] была построена и опробована технология расчета пропитки пористого углеродного волокна газообразным кремнием для разных условий нагрева образца. Однако в представленной работе было сделано допущение, предполагающее постоянное значение концентрации кремния на границе образца. Технически такая постановка обосновывалась тем фактом, что зеркало расплава находится прямо перед поверхностью образца. В то же время в реальном технологическом процессе зеркало расплава и пористый материал находятся на некотором расстоянии друг от друга, и доставка паров кремния к образцу должна описываться отдельно [2]. Таким образом, корректная сшивка расчетных процедур доставки кремния к пористому волокну и его осаждения внутри должна существенно усовершенствовать методику численного моделирования применительно к реальному технологическому процессу.

## 2. Постановка задачи и теоретическая модель

Будем рассматривать некоторое вертикальное сечение плоского слоя пористого материала, толщина которого составляет  $2L_1 = 1$  см. Зеркало расплава находится на расстоянии  $L_2 = 0.6$  м от него. Через несущую среду (аргон) испаряющийся с зер-

кала расплава пар кремния переносится в образец и осаждается внутри в порах материала. Учитывая зеркальную симметрию задачи, можно упростить задачу, рассматривая динамику осаждения кремния лишь в правой половине образца (рис. 1).



**Рис. 1.** Геометрия задачи: 1 – изделие, 2 – поверхность расплава;  $c_0$  – концентрация насыщения

Вспользуемся модифицированным уравнением массопереноса кремния, которое было получено впервые в работе [2]. Новизна подхода заключалась в том, что для замыкания уравнения диффузии при определении конвективного массопереноса использовался закон Дарси:

$$\frac{\partial C}{\partial t} - \frac{\kappa RT \rho_{\text{к}}}{\eta \mu_{\text{к}}} (\nabla C)^2 = D \Delta C, \quad (1)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $C$  – массовая концентрация,  $T$  – абсолютная температура. Уравнение (1) содержит параметры:  $\kappa$  – проницаемость несущей среды (аргона),  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\eta$  – динамическая вязкость,  $\mu_{\text{к}}$  – молярная масса кремния,  $\rho_{\text{к}}$  – плотность паров кремния. Для сопряжения этого уравнения с задачей внутреннего осаждения кремния в порах материала [1] перепишем его в терминах объемной концентрации. Объемная и массовая концентрации связаны соотношением

$$c = \rho_{\text{а}} \frac{Nad_{\text{Si}}^3}{\mu_{\text{к}}} \frac{C}{1-C} \approx \xi C, \quad \xi = \rho_{\text{а}} \frac{Nad_{\text{Si}}^3}{\mu_{\text{к}}}, \quad (2)$$

где  $c$  – объемная концентрация кремния,  $d_{Si}$  – диаметр атома,  $N_a$  – число Авогадро,  $\rho_a$  – плотность несущей среды. Учитывая соотношение (2), уравнение для доставки кремния к образцу приобретает окончательный вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{\kappa RT \rho_k}{\eta \xi \mu_k} (\nabla c)^2 = D \Delta c. \quad (3)$$

В области 2 на правой границе (зеркало расплава) ставилось условие на саму неизвестную функцию в виде концентрации насыщения  $c_0$  (см. рис. 1). На левой границе при сшивании решений в областях 1 и 2 накладывались условия непрерывности для самих решений и потоков массы

$$c_1|_{L_1} = c_2|_{L_1}, \quad \left. \frac{\partial c_1}{\partial x} \right|_{L_1} = \varphi \left. \frac{\partial c_2}{\partial x} \right|_{L_1}.$$

Коэффициенты диффузии в порах материала и в реторте предполагаются одинаковыми. Динамика конденсации кремния внутри пористого образца в целом повторяет работу [1]. Приведем некоторые детали этой модели. Кремний, поступивший на границу углеродного волокна, разделяется на две фазы – мобильную и иммобильную (осевшую). Прирост осевшего кремния в образце описывается феноменологическим кинетическим уравнением

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \alpha [c_m (q_0 - c_i) - K_d (q_0 - c_i) c_i], \quad (4)$$

где  $c_i$ ,  $c_m$  – соответственно, концентрации иммобильного и мобильного компонентов,  $q_0$  – концентрация насыщения кремния. Параметры задачи  $\alpha$  и  $\alpha K_d$  определяются феноменологическими корневыми зависимостями вида

$$\alpha = A \sqrt{T_c - T}, \quad \alpha K_d = B \sqrt{T - T_c},$$

где  $T_c$  – температура, при которой начинается конденсация кремния. Каждое слагаемое в уравнении работает в зависимости от локального значения температуры. Распространение мобильного компонента кремния внутри материала описывается законом сохранения массы с учетом диффузионного слагаемого

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi c_m) = - \frac{\partial c_i}{\partial t} + D \operatorname{div} (\phi \nabla c_m), \quad (5)$$

где  $\phi$  – пористость углеродного волокна. Внутри пористого образца на левой границе расчетной области 1 ставилось условие зеркальной симметрии. При осаждении газообразного кремния в материале концентрация иммобильного компонента увеличивается, а пористость убывает по закону

$$\phi = \phi_0 - c_i. \quad (6)$$

Из вида уравнения (4) следует, что итоговая область осаждения кремния зависит от распределения температуры внутри образца. В работе [1] оно строилось на основе уравнения теплопроводности отдельно от системы (4)–(6).

Далее сделаем акцент на решении сопряженной задачи переноса от момента испарения кремния до его осаждения в порах. Для простоты рассмотрим

задачу в одномерной постановке. Пусть вглубь образца температура линейно убывает так, что точка конденсации лежит где-то внутри образца (рис. 1).

Дополним систему (3) – (6) граничными условиями. Пусть потоки на границе раздела сред отличаются в  $\phi$  раз, что соответствует различной проницаемости. Температура на правой границе образца  $T_2$ , в середине слоя –  $T_1$ , на зеркале и всюду вне образца –  $T_3$  (рис. 1). Распределение температуры в реторте можно сделать непрерывным, что позволит избежать ее скачка на поверхности образца. Однако, как было показано в работе [3] реалистичные неоднородности температуры в реторте не влияют существенно на значение потока кремния на входе в изделие. Стоит также отметить, что в реальном технологическом процессе температура расплава  $T_3$  может быть как выше, так и ниже, нежели  $T_2$ .

### 3. Численное решение и обсуждение результатов

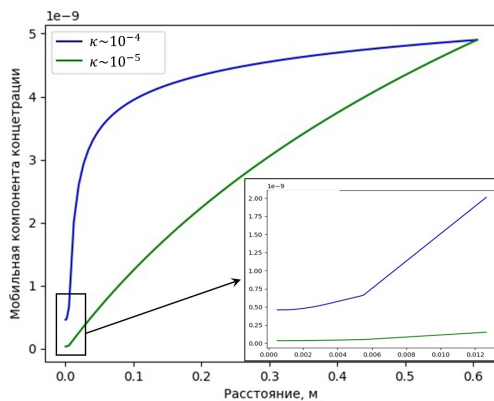
Система (3) – (6) совместно с граничными условиями на поверхности изделия была решена численно методом конечных разностей. Для расчетов использовалась явная схема первого порядка точности. Шаг по координате выбирался из соображений получения достаточно детализированных решений в силицируемом материале и реторте. По результатам анализа сходимости решений количество узлов в области 1 принималось равным  $N_1 = 13$ , в области 2 –  $N_2 = 85$ . Этого количества узлов оказывается вполне достаточно, чтобы получить решение одномерных уравнений с требуемой точностью и оптимальным временем расчета. В области 1 для реализации были выбраны следующие значения управляющих параметров, а именно, коэффициенты конденсации и испарения [2]:

$$A = 4500 (c \sqrt{K})^{-1}, \quad B = 300 (c \sqrt{K})^{-1},$$

начальная пористость полагалась равной  $\phi_0 = 0.3$ , начальная концентрация  $c_0 = 4.9 \cdot 10^{-9}$ , предельная концентрация  $q_0 = 0.29$ , критическая температура  $T_c = 1790$  К,  $T_1 = 1688$  К,  $T_2 = 1850$  К, коэффициент диффузии  $D = 0.7$  м<sup>2</sup>/с, динамическая вязкость  $\eta = 3.5 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с [4,5]. Приведенные выше значения параметров, взятые из работ [2, 4, 5], удовлетворительно описывают экспериментальные данные. Подгоночными здесь являются только параметры  $A$  и  $B$ . Они подбирались в этих работах, чтобы максимально соответствовать времени заполнения пор в опыте. Проницаемость газообразной среды может определяться по-разному, однако наиболее адекватной является оценка с помощью формулы Козени-Кармана  $\kappa = 2 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup> [6].

На рис. 2 представлен результат численного решения сформулированной краевой задачи во внешней области и внутри образца. Излом получаемого решения зависит в первую очередь от про-

нищаемости пористой среды  $\phi$ , и при ее увеличении, очевидно, растет (см. фрагмент на рис. 2).



**Рис. 2.** Распределение паров кремния на пути от зеркала расплава к образцу

Наличие этого излома является результатом предположения о непрерывности потока кремния на поверхности образца. Таким образом, вследствие граничного условия на поток производная от концентрации кремния на поверхности раздела областей 1-2 скачком меняется. В то же время сама концентрация остается непрерывной при переходе из одной области в другую. Внутри углеродного волокна кремний также распределен нелинейно. Вблизи границы раздела концентрация мобильного компонента максимальна, затем она чуть быстрее убывает, т.к. происходит переход в область, в которой идет конденсация. Затем, по мере приближения к оси симметрии, концентрация мобильного компонента принимает минимальное значение.

#### 4. Заключение

Построена физико-математическая модель, предназначенная для описания динамики транспорта газообразного кремния от зеркала расплава к углеродному волокну, проникновения кремния внутрь пористой матрицы и его осаждения в порах. Решена задача сопряженного массопереноса связующего в поры углеродного материала.

Оказалось, что вне и внутри образца газообразный кремний распределяется в соответствии с нелинейными законами. Таким образом, доказана возможность уточнения граничных условий: на входе в образец вместо навязанной постоянной концентрации граничное условие может быть получено из условия сшивания концентраций и потоков газообразного кремния вне и внутри образца.

#### Список литературы

1. Ageeva M. V., Demin V. A. Physical model and numerical simulation of high-temperature silicification of carbon composite material // *Phil. Trans. R.*

- Soc. A. 2023. Vol. 381: 20220083. DOI: 10.1098/rsta.2022.0083.
2. Демин В. А., Демина Т. В., Марышев Б. С. Физико-математическая модель переноса газообразного кремния в ходе высокотемпературного силицирования углеродных композитных материалов // *Вестник Пермского университета. Физика.* 2022. № 3. С. 48-55. DOI: 10.17072/1994-3598-2022-3-48-55.
3. Демин В. А., Зинурова В. Э. Влияние неоднородности температурного поля на перенос паров кремния от зеркала расплава к изделию в ходе высокотемпературного силицирования // *Вестник Пермского университета. Физика.* 2023. Вып. 2. С. 51–58. DOI: 10.17072/1994-3598-2023-2-51-58.
4. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 929 с.
5. Demin V. A., Maryshev B. S., Menshikov A. I. The influence of heat release on the dynamics of a porous material saturation in the course of gaseous silicon condensation // *J. Phys.: Conf. Series.* 2022. Vol. 2317, 012006 DOI: 10.1088/1742-6596/2317/1/012006.
6. Nield D. A., Bejan A. *Convection in porous media.* New York: Springer. 2006. 654 p.

#### References

1. Ageeva M. V., Demin V. A. Physical model and numerical simulation of high-temperature silicification of carbon composite material. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2023, vol. 381, 20220083. DOI: 10.1098/rsta.2022.0083.
2. Demin V. A., Demina T. V., Maryshev B. S. Physical and mathematical model of gaseous silicon transfer during high-temperature siliconization of carbon composite materials. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2022, no. 3, pp. 48–55. DOI: 10.17072/1994-3598-2022-3-48-55 (In Russian).
3. Demin V. A., Zinurova V. E. Influence of the temperature field inhomogeneity on the transfer of silicon vapor from the melt mirror to the product during high-temperature siliconization. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2023, no. 2, pp. 51–58. DOI: 10.17072/1994-3598-2023-2-51-58 (In Russian).
4. Hirschfelder J. O., Curtiss Ch. F., Bird R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids.* New York: Wiley, 1954. 1219 p.
5. Demin V. A., Maryshev B. S., Menshikov A. I. The influence of heat release on the dynamics of a porous material saturation in the course of gaseous silicon condensation. *J. Phys. Conf. Series*, 2022, vol. 2317, 012006. DOI: 10.1088/1742-6596/2317/1/012006.
6. Nield D. A., Bejan A. *Convection in Porous Media.* New York: Springer, 2006. 654 p.

**Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:**

Агеева М. В., Демин В. А. Сопряженный массоперенос и иммобилизация паров кремния при пропитке пористой среды на основе углеродного волокна // Вестник Пермского университета. Физика. 2023. № 4. С. 05–09. doi: 10.17072/1994-3598-2023-4-05-09

**Please cite this article in English as:**

Ageeva M. V., Demin V. A. Conjugate mass transfer and immobilization of silicon vapor during the saturation of a porous medium based on carbon fiber. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2023, no. 4, pp. 05–09. doi: 10.17072/1994-3598-2023-4-05-09

**Сведения об авторах**

1. *Мария Викторовна Агеева*, студентка физического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614068
2. *Виталий Анатольевич Демин*, доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614068

**Author information**

1. *Maria V. Ageeva*, Student of the Faculty of Physics, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia;
2. *Vitaly A. Demin*, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Theoretical Physics, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia