

**ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**



На правах рукописи

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Александр', is located to the right of the text 'На правах рукописи'.

Меньшиков Александр Игоревич

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КОНДЕНСАЦИОННЫХ И  
АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПРОПИТКЕ  
ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Томск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет» (ПГНИУ).

**Научный руководитель:**

**Демин Виталий Анатольевич**

доктор физико-математических наук, доцент,  
ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», заведующий кафедрой теоретической физики

**Официальные оппоненты:**

**Бубенчиков Алексей Михайлович**

доктор физико-математических наук, профессор,  
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», ведущий научный сотрудник

**Плехов Олег Анатольевич**

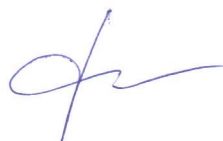
доктор физико-математических наук, профессор,  
«Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН», директор

Защита состоится «1» марта 2023 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета ДС. ТПУ 03 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634028, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 4, аудитория 245.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте [dis.tpu.ru](http://dis.tpu.ru).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022

Ученый секретарь  
диссертационного совета ДС.ТПУ 03  
доктор технических наук, профессор



Гынгазов С.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Насыщение углеродных волоконных матриц связующим материалом до состояния полной закупорки является актуальной проблемой современного материаловедения. В качестве пропиточных сред могут выступать тугоплавкие наполнители или вещества с особыми пластическими свойствами. В настоящее время среди освоенных технологий существует не так много эффективных методов заполнения порового пространства связующим материалом, плюс все они не лишены тех или иных недостатков. Их реализация всегда сопряжена с определенными трудностями и часто требует индивидуальной доработки. Практика производства композиционных материалов показывает, что в зависимости от размеров пор, проницаемости, пористости, сорбционных и механических свойств материала, как правило, в складывающихся условиях остается одна, более или менее приемлемая технология.

Применительно к процессу силицирования искусственного углеродного композитного материала один из таких активно используемых технологических приемов основывается на методе капиллярной пропитки. Тем не менее, представляется, что в чистом виде он не позволяет по-настоящему вакуумировать изделие, т.к. капиллярные силы приводят к образованию в микроскопических трещинах и носиках тупиковых пор газообразных включений из остаточного газа. В качестве еще одного технологического подхода выступает так называемый паро-жидкофазный метод. Этот процесс осуществляется при очень высоких температурах, проводится, как правило, в несколько приемов и характеризуется колоссальными энергозатратами. В его основе лежит возможность глубокого проникновения газообразного кремния внутрь пористого материала. Так как кремний в газообразном состоянии имеет низкую плотность насыщенных паров, даже при достаточно высоких температурах происходит конденсация атомов на стенках каналов, в результате чего на больших временах осуществляется процесс их частичной закупорки. В дополнение на фоне высокой температуры за счет диффузии кремния вглубь углеродного волокна при постепенном заполнении пор возникает химическая реакция и образуется требуемый технологией карбид кремния SiC, более или менее равномерно распределенный по всему объему.

Многолетние попытки научиться полностью контролировать этот процесс привели лишь к отдельным успехам, которые были достигнуты по большей части опытным путем. Как оказалось, эмпирический подход не дает стопроцентной воспроизводимости требуемого качества силицирования, особенно при переходе к новым по форме крупногабаритным изделиям. Несмотря на разработку технологии, позволяющей на практике осуществлять процесс силицирования, до последнего времени не было полного понимания физических процессов, происходящих в поровом пространстве силицируемого изделия. Иными словами, существует насущная необходимость доработки технологии управления конденсационными процессами при переходе кремния из газообразного состояния в жидкое на основе строгих закономерностей физики фазовых переходов.

**Степень разработанности темы.** Несмотря на крайнюю актуальность темы и довольно активное применение на практике технологии высокотемпературного силицирования волоконных углеродных материалов, теоретическое понимание физико-химических явлений, происходящих на всех этапах этого дорогостоящего процесса, остается на низком уровне. Данное положение вещей подтверждается невысокой управляемостью технологическим процессом, когда при переходе от одного образца к другому на производстве возникает неконтролируемый брак в виде недостаточно пропитанных отдельных областей изделия.

Несколько иная ситуация складывается в отношении изотермической пропитки пористых материалов различного рода суспензиями. Здесь апробированных теоретических моделей значительно больше, однако все они описывают другие объекты исследования, которые сильно отличаются по своей структуре и теплофизическим свойствам от рассматриваемых в диссертации. Подавляющее большинство имеющихся на сегодняшний день физико-математических моделей относятся к области геофизики. В результате они требуют значительной модификации в приложении к материаловедческим задачам, что и демонстрирует выполненное диссертационное исследование.

**Целью работы** является построение физико-математических моделей различных технологий пропитки пористых материалов, предназначенных для совершенствования процесса изготовления новых типов композиционных материалов. Отдельное внимание в работе уделяется апробации разработанных теоретических подходов путем аналитических и численных расчетов процесса насыщения пористых материалов различного рода наполнителями.

**Объектом исследования** являются углеродные волоконные пористые материалы, требующие на определенном этапе технологического процесса глубокой пропитки связующим материалом.

**Предмет исследования** – диффузионные, теплофизические и конвективные фильтрационные процессы в пористых материалах, конденсация и испарение газообразного кремния в порах углеродных матриц, транспорт тугоплавких наночастиц и адсорбционно-десорбционные процессы в пористых углеродных материалах при их пропитке различного рода суспензиями.

**Научная новизна результатов:**

1. Новой является модель паро-жидкофазного метода силицирования пористого углеродного материала искусственного происхождения с учетом наличия теплоты конденсации при высокотемпературной пропитке.

2. Прямое численное моделирование показало, что управление распределением температуры на изделии должно позволить решить проблему появления “сухих” пятен на крупногабаритных изделиях.

3. Построена теория жидкофазного насыщения пористого углеродного материала суспензиями наноразмерных частиц при изотермической пропитке. Выполнена оценка размеров частиц и пор, определяющая рамки применимости физико-математической модели.

4. Проанализирована устойчивость движения концентрационного фронта иммобильной примеси путем прямого численного моделирования. Оценен вклад концентрационной конвекции в указанные процессы.

**Научные положения, выносимые на защиту:**

1. Новая физико-математическая модель процесса высокотемпературного силицирования углеродного пористого материала с учетом таких осложняющих факторов, как слабый продув и тепловыделение в ходе конденсации.

2. Результаты численного моделирования процесса насыщения пористой матрицы парами кремния с учетом фильтрационного продува и теплоты конденсации в объеме. Пространственное описание динамики привеса образца, изменений пористости и проницаемости среды в ходе силицирования.

3. Новая физико-математическая модель, предназначенная для описания процесса изотермической пропитки пористого материала искусственного происхождения суспензией наноразмерных частиц с заданными свойствами с учетом обратного влияния скорости фильтрации на адсорбционные процессы. Оценочные расчеты, определяющие рамки применимости разработанной теории.

4. Результаты аналитических расчетов и прямого численного моделирования адсорбционно-десорбционных процессов при заполнении пор наночастицами в образцах с плоской и цилиндрической геометрией.

5. Результаты численного исследования устойчивости движения концентрационного фронта иммобильной примеси в ходе прокачки наножидкости под действием внешнего градиента давления.

**Методология диссертационного исследования.** При выполнении поставленных задач использовались хорошо апробированные теоретические методы и подходы. Основными особенностями рассматриваемых явлений конденсации-испарения газообразного кремния и адсорбции-десорбции тугоплавких наночастиц являются их эволюционность и пространственная локальность процессов. Таким образом, разработанные физико-математические модели формулируются в терминах нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных. Нелинейность исследуемых физических систем – это еще одна важная черта всех рассматриваемых процессов, которую необходимо было учитывать при выборе методологии исследования. В ходе решения поставленных краевых задач используются стандартные математические методы. При получении оценок применяются математически обоснованные процедуры огрубления физических законов. Для решения полных краевых задач, которые учитывают совокупное действие всех эффектов, используются машинные вычисления, а именно, метод конечных разностей.

**Достоверность** материалов, изложенных в диссертации, подтверждается их совпадением в предельных случаях с уже известными теоретическими результатами; наличием качественного и количественного соответствия известным экспериментальным данным; тестированием расчетных сеток на сходимость по всем важнейшим локальным и интегральным характеристикам.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Результаты, полученные в диссертации, способствуют более глубокому пониманию физико-химических процессов, которые имеют место в технологических приложениях при производстве высокотемпературных композиционных материалов на основе углерод-углеродных матриц. Полученные теоретические данные могут оказаться востребованными при разработке новых изделий с уникальными техническими характеристиками, чтобы они были способны выдерживать критические механические и температурные нагрузки. Востребованность результатов диссертации подтверждается тем, что она выполнялась как составная часть научно-исследовательской работы «Разработка подходов и методов вычислительного материаловедения и цифрового моделирования, направленных на обеспечение работоспособности ВТКМ с антиокислительными покрытиями» совместно с Научно-исследовательским институтом композиционных материалов, г. Пермь (2018 – 2019 г.). Помимо этого, часть исследований, результаты которых представлены в диссертационной работе, финансировалась в рамках Программы правительства Пермского края по поддержке Научных школ Пермского региона; Соглашение № С-26/788.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих научных семинарах и конференциях: Международная конференция «Неравновесные процессы в сплошных средах», Пермь, 2021; XVIII Зимняя школа по механике сплошных сред, Пермь, 2020; Всероссийская конференция «Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики – 2020», Томск, 2021; Пермский гидродинамический семинар им. Г.З. Гершуни и Е.М. Жуховицкого, Пермь, 2019 (рук. Т.П. Любимова); Научный семинар по теоретической физике, Пермь, 2021 (рук. В.А. Демин); «Пермские гидродинамические научные чтения», Пермь, 2013; Международная конференция «Нелинейные задачи теории гидродинамической устойчивости», Москва, 2020; Международная молодежная научная конференция «Тепломассообмен в системах обеспечения тепловых режимов энергонасыщенного технического и технологического оборудования», Томск, 2021. Кроме того, автор диссертации является сотрудником Научно-образовательного центра «Геология и разработка нефтегазовых месторождений» при Пермском национальном исследовательском политехническом университете (г. Пермь), что подтверждает его высокую квалификацию в области механики фильтрационных процессов.

**Публикации.** Основные результаты исследований изложены в 13 работах. В том числе шесть статей опубликовано в журналах из списка ВАК [1-6] (четыре из них входят в базы данных Scopus и Web of Science, две статьи – в журналах, индексируемых системой РИНЦ). Семь публикаций представляют собой труды в сборниках научных конференций и тезисы докладов, которые представлены в автореферате в виде ссылок [7-13].

**Личный вклад автора.** Во всех без исключения опубликованных работах соискатель участвовал в постановке задач, выполнял расчеты, проводил совместно с научным руководителем обобщение результатов и принимал непосредственное участие в подготовке публикаций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 125 наименований. В работе имеется 47 рисунков и 3 таблицы. Общий объем диссертации равен 139 страницам.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Первая глава** представляет собой введение в область исследований, содержит краткое описание структуры и результатов диссертации. Также в первой главе проведен обзор литературы по тематике диссертационной работы. **Во второй главе** изложен вывод уравнений для описания массо- и теплопереноса в пористой среде в однотемпературном приближении с учетом диффузии, фильтрации и тепловыделения в ходе конденсации:

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi c_m = - \bar{v} \nabla c_m - \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} + D \operatorname{div} \phi \nabla c_m, \quad \operatorname{div} \bar{v} = 0, \quad \phi = \phi_0 - \varphi_i, \quad (1)$$

$$\bar{v} = - \frac{\kappa}{\eta} \nabla P, \quad \kappa = \frac{\kappa_0 \phi^3}{(1 - \phi)^2}, \quad \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = \alpha [c_m q_0 - \varphi_i - K_d q_0 - \varphi_i \varphi_i], \quad (2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon \bar{v} \nabla T = \chi \Delta T + \frac{Q}{\rho_m C_p}, \quad Q = \lambda \rho_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial t}. \quad (3)$$

Здесь  $\bar{v}$ ,  $p$ ,  $T$  – поля скорости фильтрации, давления и температуры;  $Q$  – количество теплоты, выделяемое внутренними источниками в единице объема за единицу времени,  $\chi$  – эффективная теплопроводность пористого материала,  $\rho_m$  – его эффективная плотность,  $C_p$  – теплоемкость при постоянном давлении,  $\lambda$  – удельная теплота конденсации (парообразования),  $\rho_i$  – плотность иммобильного компонента. В уравнения (1-3) входят  $c_m$ ,  $\varphi_i$  – объемные концентрации тяжелой примеси в мобильной и иммобильной фазах;  $\phi$  – пористость,  $\kappa$  – проницаемость среды (функция пористости),  $D$  – коэффициент диффузии примеси в отсутствие твердого скелета. Константы  $\alpha$  и  $K_d$  – соответственно, параметр межфазного обмена и коэффициент распределения примеси,  $q_0$  – концентрация насыщения,  $\eta$  – динамическая вязкость. Дополняют постановку задачи  $\kappa_0$  – константа Козени-Кармана,  $\phi_0$  – начальная пористость исходного материала. Тепловая задача решается в однотемпературном приближении<sup>1</sup>.

Безразмерный параметр  $\varepsilon$  в уравнении (3) определяется следующим образом:

$$\varepsilon = \rho_g C_g / (\rho C)_{eff}, \quad (\rho C)_{eff} = (1 - \phi) \rho_m C_m + \phi \rho_g C_g,$$

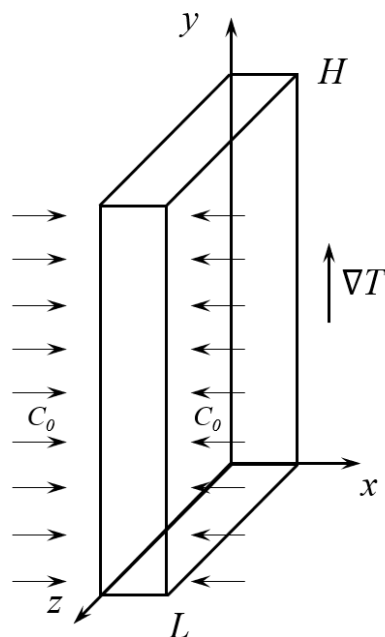


Рисунок 1. Геометрия задачи

<sup>1</sup> Nield D.A., Bejan A. Convection in porous media. New York: Springer. 2006. – 654 p.

Здесь индекс  $g$  указывает на несущий газ, в роли которого выступает аргон. Газообразный кремний представляет собой примесь. В рассматриваемых условиях значительную роль играет локальное распределение температуры, поэтому для коэффициентов конденсации и испарения устанавливается определенная зависимость от нее:

$$a \equiv \alpha = A\sqrt{T_c - T} \quad (T_c > T), \quad b \equiv \alpha K_d = B\sqrt{T - T_c} \quad (T_c < T).$$

Амплитуды  $A$  и  $B$  могут отличаться друг от друга, т.к. отвечают за скорость нарастания процессов конденсации и испарения по мере удаления от критической температуры  $T_c$ . В качестве модели рассматривается плоский слой пористого материала высотой  $H$  и толщиной  $L$  в декартовой системе координат (рисунок 1). Пропитка происходит с обеих сторон образца, в первую очередь за счет диффузионного механизма. Соответственно, система уравнений (1-3) дополняется граничными условиями, которые в размерной форме имеют вид:

$$c_m|_{x=0,L} = C_0, \quad \partial_y c_m|_{y=0,H} = 0, \quad T|_{y=0} = T_1, \quad T|_{y=H} = T_2, \quad (4)$$

$$P|_{x=0} = P_1, \quad P|_{x=L} = P_2, \quad \partial_y P|_{y=0,H} = 0, \quad T|_{x=0,L} = \frac{T_2 - T_1}{H} y + T_1. \quad (5)$$

При силицировании возможно существование градиента давления вдоль оси  $x$ , задающего направление продува. Вдоль боковых граней поддерживается одинаковое линейное распределение температуры при условии, что  $T_2 > T_1$ . Действием силы тяжести в данной постановке можно пренебречь, так как основное влияние на заполнение пор оказывает диффузия и конденсационные процессы.

Система уравнений (1-3) совместно с граничными условиями (4), (5) решалась методом конечных разностей на постоянной по пространству сетке с использованием явной схемы. Предварительно, закон Дарси в (2) с учетом несжимаемости несущей среды перерабатывался в уравнение Пуассона для давления, которое с учетом переменной проницаемости имеет следующий вид:

$$\frac{3 - \phi}{1 - \phi} \nabla \phi \cdot \nabla P + \phi \Delta P = 0. \quad (6)$$

В ходе расчетов временной шаг подбирался согласно критерию Куранта – Фридрихса – Леви, что обеспечивало устойчивость численной схемы. Для решения уравнения Пуассона (6) был выбран метод последовательных приближений, и использовалась процедура установления. Авторский компьютерный код был реализован на языке программирования FORTRAN-90.

В качестве начальных условий выступали невозмущенные поля давления и скорости, а значения концентраций внутри заготовки предполагались равными нулю. На левой и правой границах устанавливается значение концентрации мобильного компонента, так как пропитка происходит с обеих сторон заготовки. Управляющие параметры имеют значения:  $L = 0.01$  м,  $C_0 = 4.7 \cdot 10^{-9}$ ,  $D = 0.7$  м<sup>2</sup>/с,  $A = 4500$  с<sup>-1</sup>К<sup>-1/2</sup>,  $B = 310$  с<sup>-1</sup>К<sup>-1/2</sup>,  $T_c = 1750$  К,  $\chi = 4 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с,  $C_p = 750$  Дж/кг·К,  $\rho_m = 1510$  м<sup>3</sup>/кг,  $\rho_i = 2445$  м<sup>3</sup>/кг,  $P_2 = 120$  Па,  $P_1 = 100$  Па (условия среднего вакуума),  $\lambda = 1.37 \cdot 10^7$  Дж/кг,  $\eta = 1.75 \cdot 10^{-4}$  Па·с,  $\kappa_0 = 10^{-10}$  м<sup>2</sup>. В расчетах по координатам  $x$  и  $y$  использовалась рабочая сетка с числом узлов  $25 \div 405$ ; соотношение сторон пропитываемого образца  $H/L = 30$ .



Первоначально решалась задача о диффузионной пропитке, которая исключала конвективный перенос. Коэффициент диффузии в этом случае предполагался постоянным. Наиболее важными для анализа являются локальные значения концентраций фаз. На рисунке 2 приведены распределения концентраций мобильного и иммобильного компонентов вдоль осей  $x$  и  $y$  соответственно в момент времени  $t = 120$  с. Расчеты показывают образование симметричного профиля, близкого к параболическому, который отвечает пропитке слоя с обеих сторон (рисунок 2а). За это время максимальное изменение пористости составляет порядка 2 % от начального значения. Таким образом, на полное закупоривание свободных пор должно потребоваться порядка 2 часов.

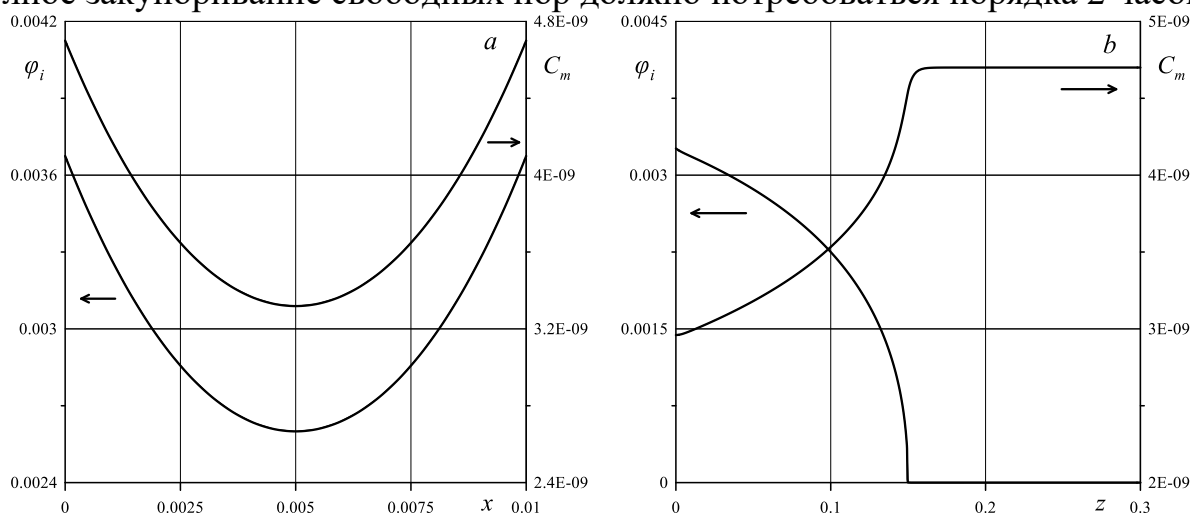


Рисунок 2. а) Зависимость концентрации мобильной и иммобильной фаз вдоль оси  $x$  на высоте 1/4 от общей длины образца без учета тепловыделения и прокачки; б) Продольные распределения концентрации мобильной и иммобильной фаз вдоль  $z$  в этот же момент времени

Масса осевших частиц при выполнении условий конденсации, вычисленная из полученного значения концентрации иммобильной фазы, для эталонного крупногабаритного изделия составляет порядка 6 кг, что соответствует массе кремния, регистрируемой во время взвешивания после удачного эксперимента. Аналогичное поведение наблюдается и во время решения полной задачи с учетом тепловыделения и слабой фильтрации поперек заготовки (рисунок 3). Здесь время расчета составляет  $t = 1$  с.

Выделившееся во время конденсации тепло приводит к неоднородному разогреву образца, что в свою очередь означает тот факт, что коэффициент диффузии со временем будет меняться в зависимости от локального значения температуры и давления в соответствии с известной формулой молекулярно-кинетической теории газов:

$$D(p, T) = \frac{1}{3} \left( \frac{2}{\pi} \right)^{3/2} \frac{kT^{3/2}}{d^2 p \sqrt{m_0}},$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $m_0$  – масса одного атома,  $d$  – его диаметр. Градиент давления с левой стороны заготовки помогает диффузионной пропитке, однако, будет препятствовать ей с противоположной стороны. Таким образом, в процессе силицирования наблюдается конкуренция между конвективным и диффузионным механизмами. Коэффициент диффузии, помимо температуры,

также зависит от давления. В совокупности это приводит при наличии фильтрации к некоторому нарушению симметрии концентрационного профиля.

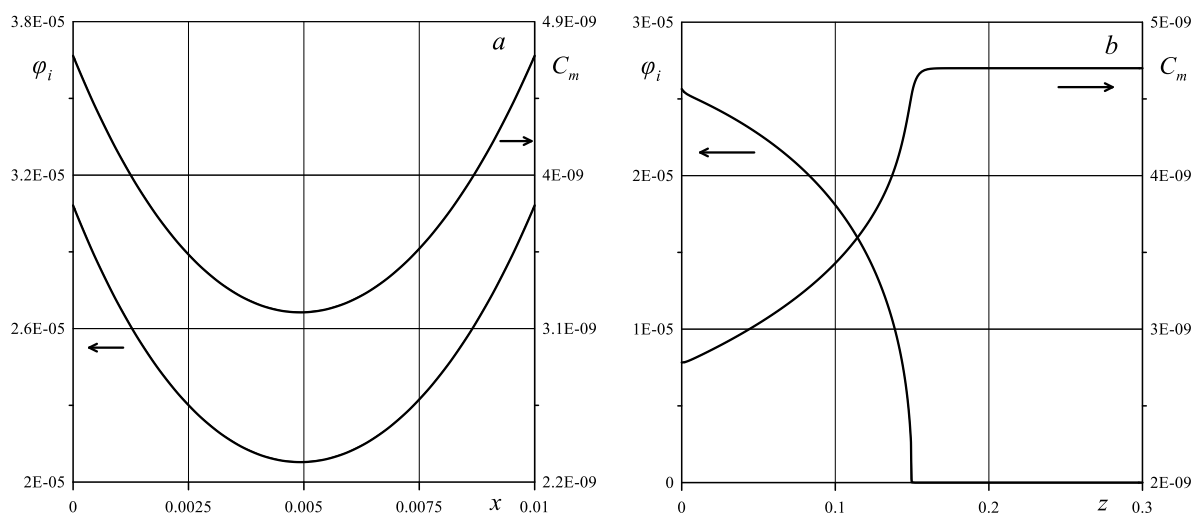


Рисунок 3. а) Распределение концентрации мобильной и иммобильной фаз вдоль оси  $x$  на высоте 1/4 от общей длины образца с учетом тепловыделения и градиента давления; б) Распределение концентрации мобильной и иммобильной фаз вдоль оси симметрии

**В третьей главе** изучается еще один метод пропитки пористого материала путем изотермической фильтрации пористого материала суспензией наноразмерных частиц. Этот процесс осуществляется при комнатных температурах. Рассматривается однородная в начальный момент времени прямоугольная пластина толщиной  $L$  и высотой  $H$ , произведенная из пористого материала (рисунок 4). За счет постоянной разницы давлений порядка одной атмосферы на широких гранях образца осуществляется прокачка наносуспензии в поперечном направлении. Слой находится в поле тяжести, что подразумевает учет в модели концентрационно-конвективного механизма переноса примеси на фоне просачивания жидкости через поровое пространство. Концентрационная конвекция может играть существенную роль в данных условиях ввиду больших значений концентрационного коэффициента изменения плотности у рассматриваемой наносуспензии, крайне малых значений коэффициента диффузии для наночастиц и быстрых темпов закупоривания пор в ходе пропитки.

Для описания фильтрационного процесса за основу берется модифицированная ММ-модель, в которой учитывается нелинейный сорбционный отклик системы на величину поровой скорости жидкости. В рамках классической ММ-модели предполагается, что примесь разделена на две фазы – это мобильный и иммобильный компоненты. Первая фаза представляет собой дрейфующие в фильтрационном потоке частицы, вторая – частицы, которые за счет адсорбции уже осели на твердый скелет пористой среды. Закрывание пор происходит по механизму Козени-Кармана, но в отличие от предыдущей главы, учитывается нелинейный отклик среды на скорость фильтрации<sup>2</sup>. В этом случае уравнения для концентраций мобильной и иммобильной фаз, а также уравне-

<sup>2</sup> Gruesbeck C., Collins R.E. Entrainment and deposition of fine particles in porous media // Society of Petroleum Engineers Journal, 1982, pp. 847-856.

ние Дарси в терминах поровой скорости с учетом несжимаемости жидкости имеют вид:

$$\partial_t(c_m + c_i) = -(\vec{u}\nabla)c_m + D\Delta c_m, \quad \partial_t c_i = \alpha c_m(q_0 - c_i) - \gamma(u_x - u_c)c_i, \quad (7)$$

$$\frac{\eta\phi_0}{\kappa(\phi)}\vec{u} + gc_m\beta\rho\vec{j} = -\nabla p, \quad \text{div}\vec{u} = 0, \quad (8)$$

$$\kappa\phi = \kappa_0\phi^3 / (1 - \phi^2), \quad \phi = \phi_0 - c_i, \quad (9)$$

где  $c_m, c_i$  – объемные концентрации тяжелой примеси в мобильном и иммобильном состояниях соответственно,  $\vec{u}$  – поровая скорость жидкости,  $\phi$  – поле пористости среды. Здесь  $D$  – постоянный коэффициент диффузии в отсутствие твердого скелета. Изменение концентрации иммобильного компонента с течением времени определяется кинетическим уравнением для  $c_i$ , которое описывает динамику перехода примеси из мобильного состояния в иммобильное и обратно;  $\kappa$  – проницаемость среды,  $p$  – поправка к гидростатическому давлению. Индекс  $t$  означает дифференцирование по времени. В уравнениях присутствуют дополнительные параметры:  $\beta$  – коэффициент концентрационного увеличения плотности,  $\gamma$  – с точностью до множителя представляет собой коэффициент распределения примеси,  $g$  – ускорение силы тяжести,  $\vec{j}$  – единичный вектор, ориентированный вертикально вверх.

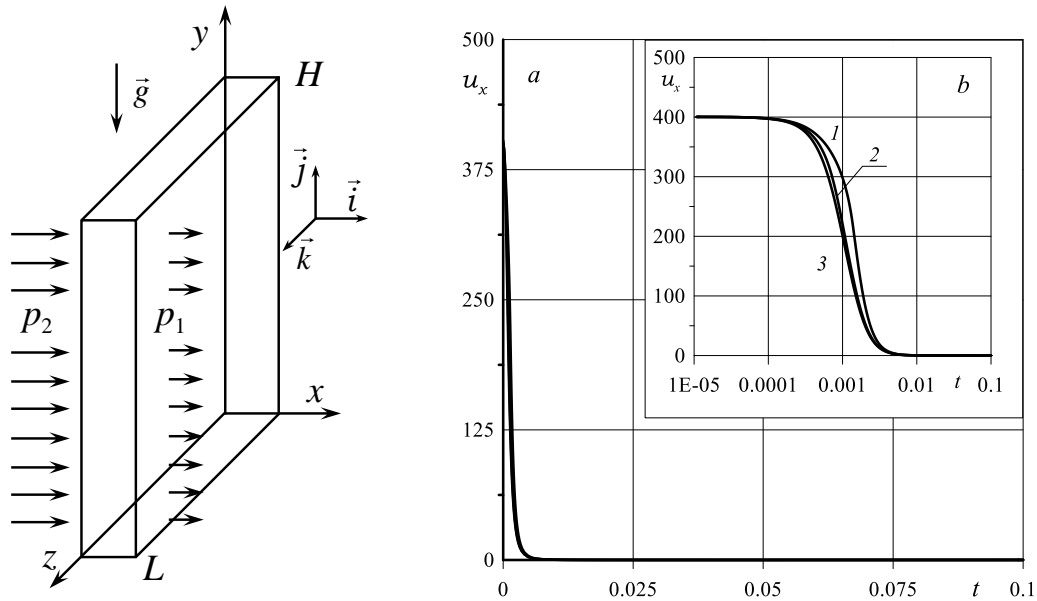


Рисунок 4. Слева: конфигурация задачи и система координат. Справа: а) временная зависимость  $x$ -компоненты поровой скорости в точке с координатами  $x = 0.5, y = 2.5$  (середина образца); б) фрагмент функции  $u_x(t)$  в этой же точке на начальном этапе по времени; 1 –  $u_c = 210$ , 2 –  $u_c = 300$ , 3 –  $u_c = 500$

Уравнения (7-9) представляют собой существенно модифицированную ММ-модель. Простейшая линейная модель подходит для описания процессов фильтрации, для которых характерны малые скорости движения. Однако, в нашем случае при реализации технологического процесса возможны большие значения приложенного градиента давления, что приводит к увеличению скорости прокачки. В результате, чтобы расширить границы описания на случай боль-

ших изменений скорости фильтрации, в используемой модели кинетическое уравнение для иммобильного компонента в (7) имеет более сложную структуру и представляется уравнением, в которое входит поровая скорость. А именно, помимо нелинейного слагаемого, отвечающего за эффект насыщения среды, появляется еще одна нелинейность  $\sim u_x c_i$ . Далее  $u_x$  – поперечная составляющая поровой скорости, а  $u_c$  – материальная константа, которая имеет смысл некоторого ее критического значения. Предполагается, что при выполнении условия  $u_x > u_c$ , чем больше поровая скорость, тем интенсивнее происходит десорбция. Константа  $u_c$  является феноменологической характеристикой среды, которая показывает, что при уменьшении поровой скорости  $u_x$  до этого значения десорбция вообще прекращается. Коэффициент  $\gamma$  в этом слагаемом фактически описывает общее обратное влияние потока на адсорбционные процессы. Увеличивающаяся с течением времени закупорка в еще большей степени влияет на поровую скорость и тем самым за счет обратной связи усиливает адсорбционные процессы. Когда  $u_x$  падает до критического значения, адсорбционный процесс максимально усиливается. Последнее слагаемое во втором уравнении (7) учитывается в каждом узле сетки только при условии  $u_x > u_c$ , т.к. десорбционное слагаемое может приводить только к уменьшению концентрации иммобильного компонента.

Система уравнений (7-9) обезразмеривается, используя следующие единицы:  $[\Delta x, \Delta y] = L$ ,  $[t] = L^2/D$ ,  $[\bar{u}] = D/L$ ,  $[P] = p_2 - p_1$ ,  $[c] = C_0$ ,  $[q_0] = C_0$ , где  $\Delta x$  и  $\Delta y$  это пространственные интервалы вдоль горизонтальной и вертикальной координат соответственно,  $C_0$  – начальное значение концентрации частиц в жидкости на левой границе. На входе и выходе давления равны соответственно  $p_2$  и  $p_1$ . После обезразмеривания система уравнений приобретает вид:

$$\partial_t c_m + c_i = -\bar{u} \nabla c_m + D \Delta c_m, \quad \partial_t c_i = a c_m (q_0 - c_i) - b (u_x - u_c) c_i, \quad (10)$$

$$\frac{\bar{u}}{\kappa(\phi)} + \text{Rd} \cdot c_m \vec{j} = -\text{Pe} \nabla p, \quad \text{div} \bar{u} = 0, \quad (11)$$

$$\kappa \phi = \phi^3 / (1 - \phi^2), \quad \phi = \phi_0 - C_0 c_i. \quad (12)$$

Эти уравнения в частных производных дополняются граничными условиями:

$$u_x|_{x=0} = -\text{Pe} k(\phi) \partial_x p|_{x=0}, \quad u_y|_{y=0,h} = 0, \quad (13)$$

$$c_m|_{x=0} = C_0, \quad \partial_x c_m|_{x=1} = 0, \quad \partial_y c_m|_{y=0,h} = 0, \quad (14)$$

$$p|_{x=0} = 1, \quad p|_{x=1} = 0, \quad \partial_y p|_{y=0,h} = -\frac{\text{Rd}}{\text{Pe}} c_m \Big|_{y=0,h}. \quad (15)$$

В систему уравнений (10-12) и граничные условия (13-15) входят следующие безразмерные параметры: число Пекле  $\text{Pe}$ , характеризующее интенсивность прокачки, число Рэлея – Дарси  $\text{Rd}$ , отвечающее за гравитационное влияние на элемент жидкости, а также параметры адсорбции  $a$  и десорбции  $b$ :

$$a = \alpha \frac{C_0 L^2}{D}, \quad b = \alpha \frac{\gamma L^2}{D}, \quad \text{Pe} = \frac{p_2 - p_1}{D \eta \phi_0} \kappa_0, \quad \text{Rd} = \frac{g \rho \kappa_0 \beta L C_0}{D \eta \phi_0}. \quad (16)$$

Краевые условия, первое в (13) и последнее в (15), являются следствиями уравнений Дарси-Буссинеска и представляют собой динамические граничные условия. Иными словами, скорость, давление, проницаемость и концентрация мобильного компонента на границах расчетной области слева и справа зависят от координат и времени. Второе уравнение в (14) на концентрацию мобильного компонента тоже требует комментариев и означает, что вся примесь, доходящая до правой границы, выносится без задержки вместе с потоком.

В качестве начального состояния системы выбирались невозмущенные поля давления ( $p = 0$ ) и компонент поровой скорости ( $u_x = 0$ ,  $u_y = 0$ ). Задача решалась в двумерной постановке с учетом однородности системы по координате  $z$ . Начальное значение пористости принималось равным  $\phi_0 = 0.5$ . Поры образца изначально предполагаются пустыми, что означает равенство нулю значений концентрации мобильной и иммобильной фаз  $c_m = c_i = 0$ . В расчетах использовалась численная сетка с количеством узлов по осям  $35 \div 155$ . Соотношение толщины слоя  $L$  к высоте  $H$  составляло 1:5. Числа Пекле и Рэлея – Дарси в (16) отвечают параметрам водно-спиртовых растворов, для которых  $\nu = 2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $\rho = 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$ . Так как частицы предполагаются достаточно тяжелыми, примем  $\beta \sim 3$ . Их концентрация не является малой и составляет 0.2 массовой доли суспензии. В дополнение воспользуемся оценочными значениями  $k_0 = 10^{-14} \text{ м}^2$ ,  $D = 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ . Для  $L = 10^{-2} \text{ м}$  число Рэлея-Дарси равно  $\text{Rd} \sim 30$ . При разности давлений  $2 \cdot 10^3 \text{ Па}$  число Пекле  $\text{Pe} \sim 1000$ . Безразмерные параметры адсорбции и десорбции для частиц размером менее 100 нм характеризуются широким разбросом, поэтому в ходе численного моделирования они были подобраны так, чтобы обеспечить согласие результатов расчета и данных для эталонного технологического процесса. В результате все расчеты проводились для следующих значений безразмерных параметров:  $a = 600$ ,  $b = 20$ ,  $\text{Rd} = 30$ ,  $\text{Pe} = 800$ ,  $q_0 = 0.45$ . Значения критической скорости в расчетах принимались равными  $u_c = 210, 300, 500$ . При переходе к размерным величинам для  $u_c = 350$ , указанных выше коэффициента диффузии и толщины слоя это дает весьма малое значение  $5 \cdot 10^{-3} \text{ мм}/\text{с}$ . Данное значение неплохо согласуется с исходными предположениями о механизме отрыва, который происходит при превышении силы вязких напряжений, действующих на частицу со стороны потока, над силами ван-дер-ваальсового взаимодействия со стенкой<sup>3</sup>.

Перебор значений критической скорости  $u_c$  определяется числом Пекле, которое зависит от приложенного градиента давления и дает начальную скорость течения  $u_x \sim \text{Pe}/2 = 400$ . Данная величина вытекает из уравнения (11) для поровой скорости. Ее величина должна превосходить  $u_c$ , если мы хотим, чтобы десорбционное слагаемое в уравнении (10) для иммобильного компонента работало. Первые два значения  $u_c$  выбраны так, чтобы при прокачке, по крайней мере, на ее начальном этапе, десорбция бы присутствовала. Значение  $u_c = 500$  выбрано заведомо так, чтобы изучить поведение системы в отсутствие десорб-

---

<sup>3</sup> *Klimenko L.S., Maryshev B.S.* Numerical simulation of microchannel blockage by the random walk method // *Chemical Engineering Journal*. Vol. 381, 2020, p. 122644.

ции с самого начала фильтрации. Удивительно, но концентрационный фронт иммобильного компонента для меньшего значения  $u_c$  в конечном счете движется быстрее нежели при больших значениях этого параметра. Семейство линий для поперечного распределения иммобильной фазы на рисунке 5, отвечающее времени  $t = 0.1$ , показывает, что на больших временах заполнение пор идет значительно быстрее именно при меньших значениях критической скорости. Чем меньше  $u_c$ , тем дольше продолжаются десорбционные процессы в системе. Это приводит к тому, что концентрация мобильного компонента в массиве во всех точках поперек слоя оказывается больше во все моменты времени (рисунок 5, справа, фрагменты *a* и *b*). Как на малых, так и больших временах кривые 1, 2 и 3 располагаются одна за другой так, что меньшее значение  $u_c$  соответствует большему значению концентрации мобильного компонента.

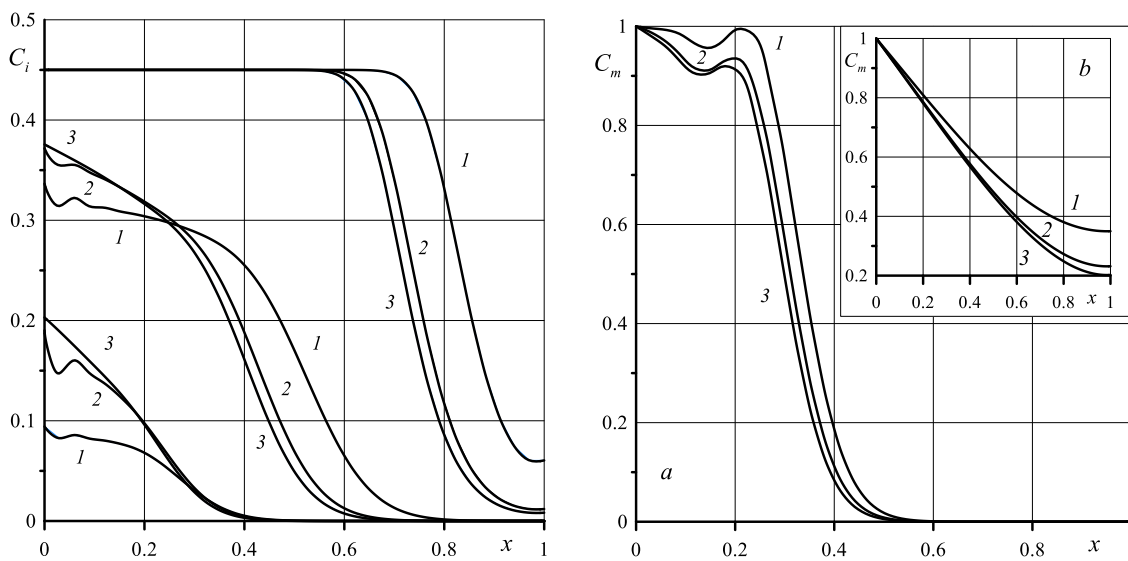


Рисунок 5. Слева: эволюция фронта иммобильной фазы при  $t = 0.001, 0.003, 0.1$ . Справа: форма фронта мобильной фазы в моменты времени: *a*)  $t = 0.001$ , *b*)  $t = 0.3$ . Номера кривых на обоих рисунках отвечают: 1 –  $u_c = 210$ , 2 –  $u_c = 300$ , 3 –  $u_c = 500$

Концентрация иммобильного компонента ведет себя кардинально иначе. Она не следует синхронно за концентрацией мобильного компонента, т.к. в дополнение зависит от поровой скорости. Расчеты показывают (рисунок 4, справа), что поровая скорость очень быстро монотонно убывает с течением времени. Во временном интервале от 0.001 до 0.003 она падает практически на два порядка, а дальше на больших временах выходит на некоторое асимптотическое значение. Сначала на входе концентрация иммобильного компонента везде меньше для  $u_c = 210$  ( $t = 0.001$ ), однако, примесь гораздо интенсивнее заходит внутрь массива, и на следующем этапе концентрация иммобильного компонента при этом значении  $u_c$  на большой глубине уже имеет большее значение. Иными словами, при  $t = 0.003$  вследствие десорбции на входе и конвективного переноса происходит увеличение концентрации мобильного компонента в глубине образца и соответственно рост концентрации иммобильного компонента, так как  $\delta c_i \sim c_m$ . В итоге концентрационный фронт иммобильного компонента при малых значениях  $u_c$  начинает обгонять таковой для больших значений этого

параметра. На следующей стадии, когда скорость падает до минимального значения, очень быстро происходит насыщение образца на входе, но в случае с меньшим  $u_c$  примесь уже успела проникнуть глубже в образец, и таким образом, при  $t = 0.1$  концентрационный фронт для  $u_c = 210$  оказывается справа, т.е. он движется быстрее всех.

Распределения пористости и проницаемости вполне закономерно синхронно следуют за полем концентрации иммобильной примеси (рисунок 6) и отражают сложную конкуренцию адсорбции и конвективного переноса. Кривые 1 и 3 меняются местами с течением времени по причине того, что при меньших значениях  $u_c$  на начальном этапе фильтрации примесь успевает глубже проникнуть в массив и зацепиться за твердые стенки скелета. Дальше десорбция прекращается во всех трех случаях, и концентрационный фронт при меньшем значении  $u_c$  продолжает двигаться быстрее других, что свидетельствует о меньшем времени пропитки образца.

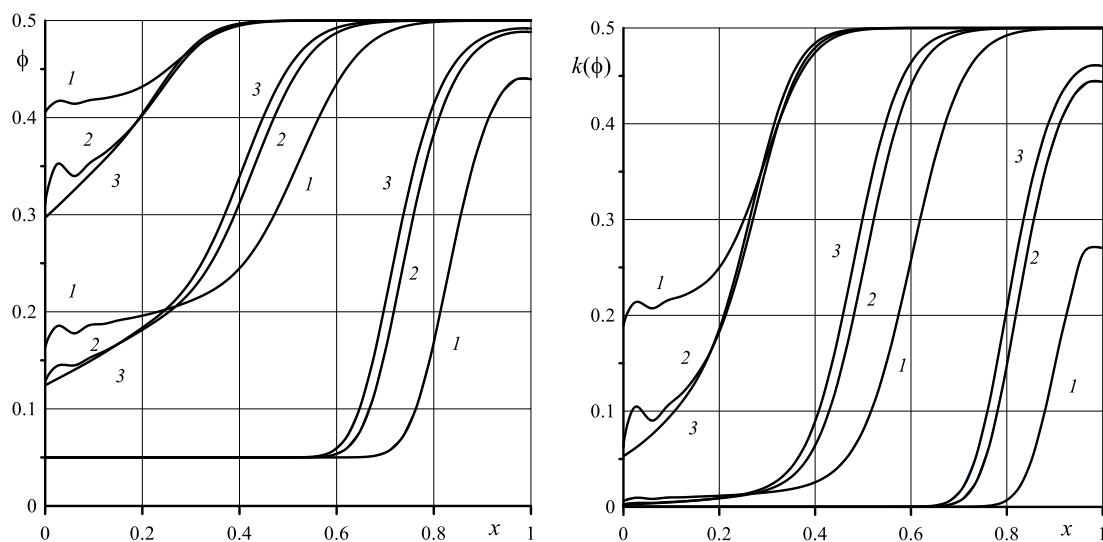


Рисунок 6. Эволюция пористости (слева) и проницаемости (справа) в поперечном сечении для моментов времени:  $t = 0.001, 0.003, 0.1$ . Номера кривых на обоих рисунках соответствуют: 1 –  $u_c = 210$ , 2 –  $u_c = 300$ , 3 –  $u_c = 500$

Численное моделирование также включало исследование влияния неоднородности концентрации наночастиц в рабочей жидкости на входе образца, что весьма актуально для реальных технологических условий. Изначально в ходе расчетов предполагалось, что на входе в образец концентрация мобильного компонента однородна. Совершенно очевидно, что в действительности на опыте это требование трудновыполнимо. Разнообразные неконтролируемые неоднородности полей на входе в образец могут приводить к развитию различного рода неустойчивостей и неожиданным последствиям. В частности, при течении многокомпонентных несмешивающихся жидкостей в пористых средах развитие малых возмущений может приводить к образованию пальцеобразных структур, причиной возникновения которых является так называемая морфологическая неустойчивость границ раздела.

Таким образом, было выполнено дополнительное численное исследование, которое моделирует эволюцию малых возмущений, искусственно вносимых в

поток на входе. Пусть теперь на левой границе поле концентрации мобильного компонента неоднородно и описывается периодической функцией вида

$$c_m|_{x=0} = C_0 \left( 1 + A \sin \left( \frac{2\pi n y}{H} \right) \right).$$

здесь  $n$  – целое число, описывающее периодичность концентрации на входе,  $A$  – амплитуда возмущения. Далее представим результаты расчетов для  $A = 0.05$  (рисунок 7). На начальном этапе по времени неоднородности поля концентрации на входе сильно искажают распределение иммобильного компонента, но на больших временах, когда система выходит на насыщение, все неоднородности примеси сглаживаются и система “забывает” о внесенных ранее в поток возмущениях. На левой границе в момент времени  $t = 0.001$  (рисунок 7a) имеем сильно неоднородное поле концентрации. Уже в последующий момент времени  $t = 0.03$ , когда появляется “полочка” насыщения (см. рисунки 7b и 7c), исходная периодичность в поле концентрации на левой границе постепенно пропадает. Распределение иммобильного компонента выравнивается, т.е. вносимые в поток возмущения не нарастают, а наоборот затухают с течением времени. Причем поле тяжести тоже не усиливает начальные возмущения, вносимые в распределение мобильной фазы, которая представляет собой более тяжелый по плотности компонент, нежели несущая жидкость.

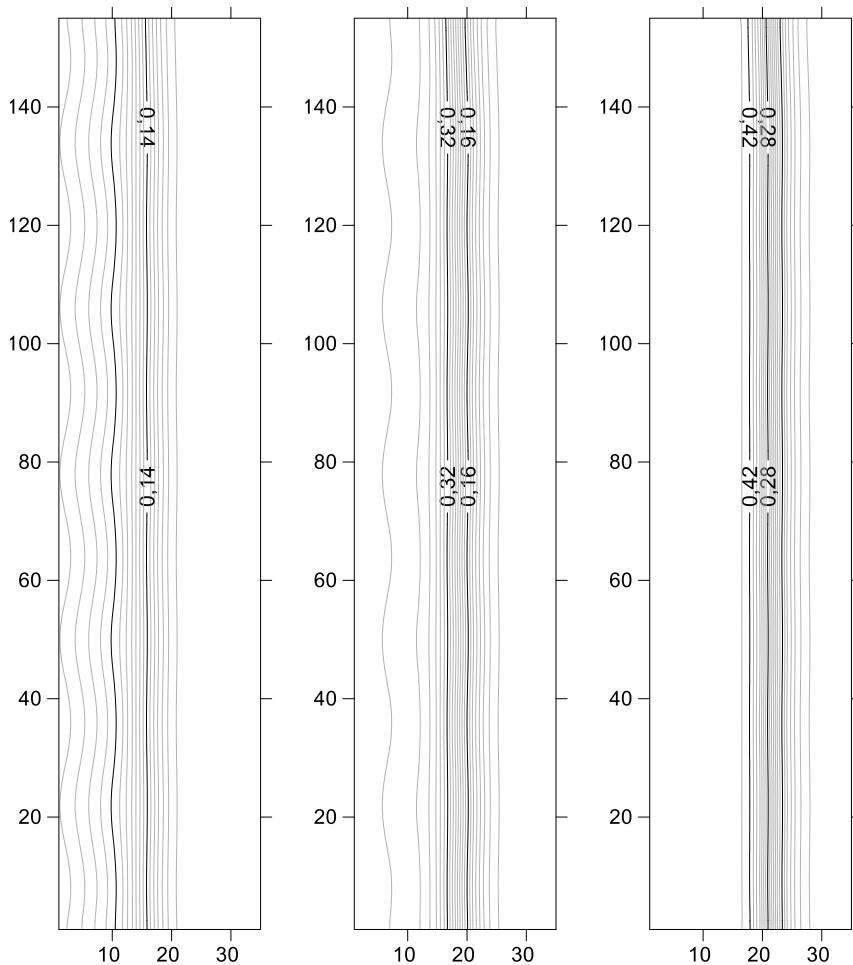


Рисунок 7. Эволюция поля концентрации иммобильной фазы в разные моменты времени a) –  $t = 0.002$ , b) –  $t = 0.009$ , c) –  $t = 0.05$  в случае неоднородного распределения примеси на входе



Показано, что при реализации натурального технологического процесса фактор недостаточно перемешанного в начальный момент времени коллоидного раствора не может сыграть решающей роли при формировании неоднородностей в концентрационном поле иммобильного компонента. Расчеты показывают, что рассматриваемая диссипативная система быстро “забывает” о неоднородных начальных условиях и за довольно короткое время выходит на установившийся режим медленного перемещения концентрационного фронта иммобильной примеси к правой границе образца.

В дополнение оценим границы применимости теории, предлагаемой для описания процесса пропитки композитного материала суспензиями, содержащими наночастицы тугоплавкого материала на примере диборида циркония. Эти частицы взаимодействуют со стенкой поры по механизму Ван-дер-Ваальса<sup>4</sup>. Потенциальная энергия взаимодействия может быть описана с помощью следующего выражения:

$$E_v = \frac{A}{6} \left[ \frac{a}{h} + \frac{a}{h+2a} + \ln \left( \frac{h}{h+2a} \right) \right]. \quad (17)$$

Здесь  $A$  – так называемая константа Гамакера,  $a$  – радиус частицы,  $h$  – расстояние от поверхности частицы до стенки. Частица может подойти к стенке на расстояние порядка размеров молекул жидкости, а именно  $h \sim 0.5 \cdot 10^{-9}$  м. В рассматриваемом приближении радиус частиц много больше расстояния  $h$ , поэтому очевидно уравнение (17) может быть упрощено:

$$E_v \approx \frac{A a}{6 h}. \quad (18)$$

Для оценки константы Гамакера при взаимодействии диборида циркония и углеродного волокна воспользуемся выражением<sup>5</sup>:

$$A = \frac{27}{32} \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2}, \quad (19)$$

где  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  – резонансные значения диэлектрической проницаемости диборида циркония и углеродного волокна (соответственно), а  $E_1$ ,  $E_2$  – энергии квантов электромагнитного излучения, при которых достигаются соответствующие значения диэлектрических проницаемостей. Оценим константу Гамакера в (17) на основании работы<sup>4</sup>. Значения  $E_1 \approx 2.5 \cdot 10^{-19}$  Дж и  $\varepsilon_1 \approx 3.5$  соответствуют дибориду циркония, а значения  $E_2 \approx 5 \cdot 10^{-19}$  Дж,  $\varepsilon_2 \approx 6$  справедливы для углеродного волокна<sup>6</sup>. Для указанных значений энергий и диэлектрических проницаемостей константа Гамакера  $A \approx 4 \cdot 10^{-20}$  Дж. Отрыв частицы от стенки происходит благодаря тепловым флуктуациям и срыву частицы потоком. Оценим энергию тепловых флуктуаций. Из законов статистической физики следует, что

<sup>4</sup> Elimelech M., Gregory J., Jia X., Williams R.A. Particle deposition and aggregation. Measurement, modelling and simulation. Woburn: Butterworth-Heinemann, 1995, pp. 43-46.

<sup>5</sup> Sichkar S.M., Antonov V.N., Antropov V.P. Comparative study of the electronic structure, phonon spectra, and electron-phonon interaction of ZrB<sub>2</sub> and TiB<sub>2</sub> // Physical Review B. 2013. Vol. 87, No. 6, pp. 064305

<sup>6</sup> Alfaramawi K. Optical and dielectric dispersion parameters of general purpose furnace (GPF) carbon black reinforced butyl rubber // Polymer Bulletin. 2018, pp. 1-18.

$$E_t = \frac{3}{2}kT \approx 6 \cdot 10^{-21} \text{ Дж.}$$

Это на порядок меньше константы Гамакера. А поскольку  $a/h \gg 1$ , то по порядку величины имеем следующее соотношение  $E_v \gg A \gg E_t$ , что означает нецелесообразность учета тепловых флуктуаций, т.к. они несущественны. Кинетическая энергия, которой обладает частица во внешнем потоке, может быть оценена как:

$$E_k = \frac{m_0 V^2}{2} = \frac{4}{3} \frac{\pi \rho a^3}{2} \left( \frac{\Delta P}{L} \frac{\kappa}{\eta \phi} \right)^2, \quad (20)$$

где  $m_0$  – масса частицы,  $V$  – ее скорость,  $\rho$  – плотность диборида циркония,  $\Delta P$  – перепад давления при прокачке,  $L$  – толщина образца,  $\kappa$  – проницаемость образца,  $\eta$  – вязкость несущей жидкости,  $\phi$  – пористость среды. Таким образом, необходимо сопоставлять  $E_v$  и  $E_k$ , соответственно (18) и (20). Из условия баланса энергий  $E_v \approx E_k$ , получим оценку для критического радиуса частицы:

$$a = \sqrt{\frac{A}{4\pi\rho h} \frac{L\eta\phi}{\Delta P\kappa}}. \quad (21)$$

Подставим значения параметров, характерные для рассматриваемого процесса: перепад давлений в ходе пропитки  $\Delta P = 10^5$  Па,  $\eta = 10^{-6}$  Па·с,  $\kappa = 10^{-14}$  м<sup>2</sup> (оценка по формуле Козени),  $\phi = 0.3$ ,  $\rho = 6$  г/см<sup>3</sup>,  $h = 0.5 \cdot 10^{-9}$  м,  $A = 4 \cdot 10^{-20}$  Дж. В результате имеем  $a \approx 95$  нм. На основании этих рассуждений можно сделать вывод, что модель фильтрации с учетом адсорбции частиц на порах композитного материала применима, если частицы имеют радиус меньше, чем 100 нм. Применительно к пористым средам с размерами каналов порядка 10 – 50 мкм предлагаемая модель оказывается вполне применимой.

Еще одним необходимым условием применимости данной теории для адекватного описания процессов пропитки пористых материалов выступает требование, согласно которому в ходе пропитки наночастицы не должны образовывать кластеры. Для того чтобы в реальных опытах избежать образования кластеров, обычно используют специальные вещества – стабилизаторы, оптимальный подбор которых применительно к конкретной наножидкости выходит за рамки рассматриваемой физико-математической модели.

**В четвертой главе** представлены результаты изотермической пропитки наносuspензией цилиндрического слоя пористого материала. Напорный градиент давления создается изнутри, как показано на рисунке 8. Задача (10-12) с соответствующими граничными условиями (13-15) решалась в цилиндрических координатах, которые являются естественными для данной геометрии. Проведено сравнение скорости движения концентрационного фронта иммобильной примеси с плоской задачей.

Расчеты опять продемонстрировали нетривиальную динамику распределения примеси в образце. Продвижение мобильного компонента вглубь пористого материала оказалось различным на начальном этапе фильтрации и на стадии насыщения. Как и в случае плоской геометрии на начальном этапе за

гладким фронтом монотонно убывающей концентрации мобильного компонента следует провал, который является следствием конкуренции двух механизмов: конвективного переноса и сорбции. Когда примесь достигает определенной точки в глубине образца, сначала ее концентрация нарастает до некоторого значения за счет конвективного притока, но, когда концентрация возрастает до определенного значения, вступает в силу адсорбционный механизм, который приводит к увеличению концентрации иммобильной примеси в области как вверх, так и вниз по потоку. Как следствие скорость фильтрации резко убывает и конвективный приток примеси сокращается.

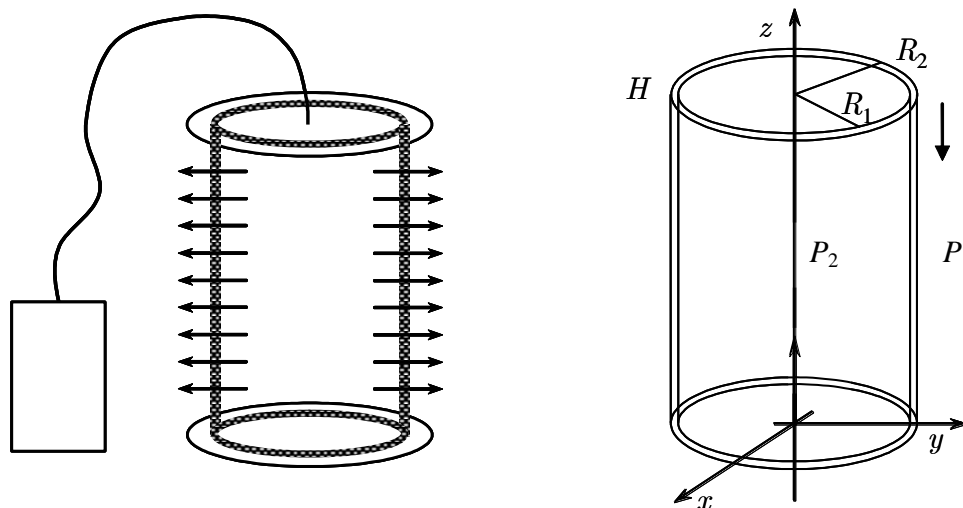


Рисунок 8. Принципиальная схема установки при пропитке пористого изделия цилиндрической формы

Адсорбция и конвективный унос примеси на этой стадии превалируют, в результате чего концентрация мобильной примеси начинает убывать. Однако на больших временах, когда концентрация иммобильной примеси выходит на насыщение, концентрация мобильной примеси начинает снова нарастать и продолжает увеличиваться вплоть до насыщения. Тем не менее, наиболее интересным является процесс оседания примеси на стенках пор. Практически сразу поле иммобильного компонента приобретает форму ярко выраженного концентрационного фронта, который медленно движется в сторону внешней границы. Укручение концентрационного фронта совпадает с моментом, когда радиальная скорость падает до значения  $u_c$ . Скорость фильтрации быстро убывает практически на два порядка за безразмерное время 0.003. Однако сам процесс фильтрации полностью не прекращается. Система медленно выходит на насыщение. Проведем сравнение результатов для цилиндрического слоя с данными плоской задачи. Графики зависимости концентрации иммобильного компонента и проницаемости от радиальной координаты на высоте  $z = 2.5$  приведены на рисунке 9. Видно, что сначала на малых временах, когда пористый материал еще не насыщен примесью, цилиндрический концентрационный фронт с малым радиусом кривизны опережает плоский. С течением времени картина движения меняется: плоский концентрационный фронт обгоняет фронт в цилиндрическом слое, и на больших временах он движется быстрее.

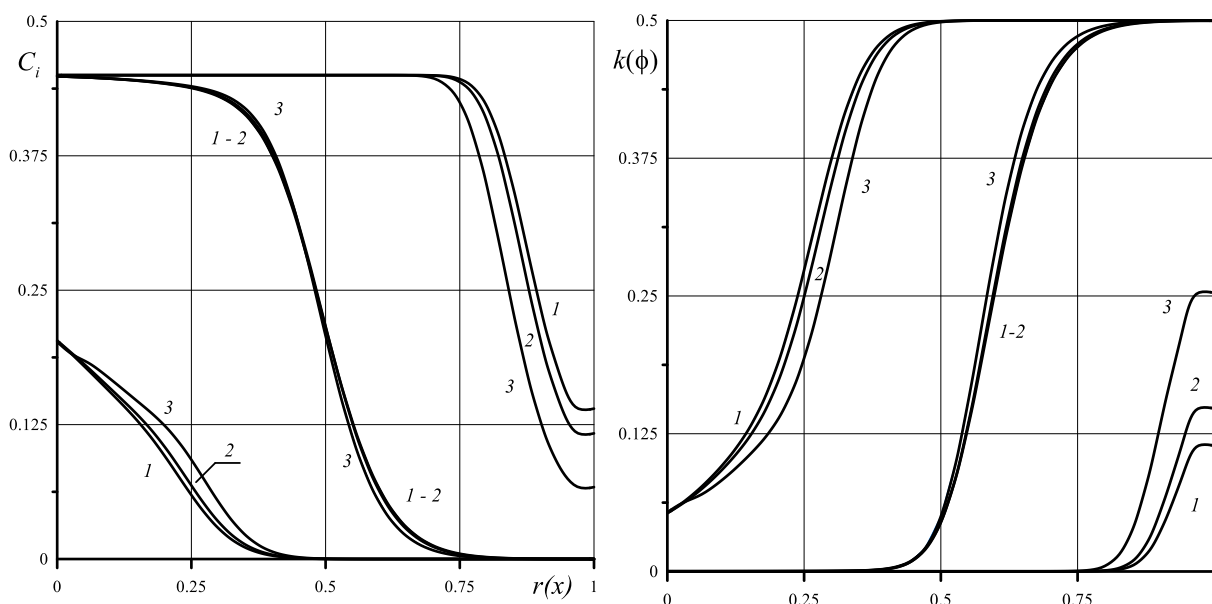


Рисунок 9. Слева: распределение концентрации immobile компонента; 1 – плоская задача; 2, 3 – цилиндрический слой, 2 –  $R_1 = 5, R_2 = 6$ , 3 –  $R_1 = 1, R_2 = 2$ ; семейство линий I соответствует  $t = 0.001$ , II –  $t = 0.05$ , III –  $t = 0.2$ . Справа: зависимость проницаемости от поперечной координаты; 1 – плоская задача, 2, 3 – цилиндрические координаты для тех же радиусов кривизны. Нумерация семейств линий соответствует тем же моментам времени

Концентрация immobile примеси (рисунок 9а) и распределение проницаемости (рисунок 9б) ведут себя синхронно. Общее количество примеси в порах нелинейно растет, а проницаемость уменьшается с течением времени.

**В заключении** представлены основные результаты диссертации и рекомендации к их использованию.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Аналитически и численно рассмотрены основные механизмы закупорки пор композиционного материала при высокотемпературной обработке парами кремния. Указано, что заполнение пор проходит по следующему сценарию: быстрые атомы газообразного кремния заходят в поры, происходят многочисленные столкновения атомов со стенками пор. В ходе соударений атомы отдают свою энергию материалу и, в конечном счете, конденсируются на стенках пор. Выполнен расчет динамики привеса immobile компонента в порах. Проведено вычисление теплоты конденсации и дана оценка теплоты химической реакции между кремнием и углеродом.

2. Предложена модель изотермического массопереноса наночастиц суспензии в порах углеродного материала. Показано, что при соответствии суспензий свойствам, заявленным в техническом паспорте, основным механизмом закупорки пор является физическая сорбция, т.е. взаимодействие частиц со стенкой обеспечивается силами Ван-дер-Ваальса. Предложен метод решения задачи, составлен компьютерный код, моделирующий проникновение суспензии в образцы прямоугольной и цилиндрической формы.

3. Результаты многопараметрических расчетов показывают, что основным фактором, влияющим на форму течения и процесс закупорки среды, является

перепад давления на границах преформы. Показано, что с увеличением перепада давления скорость фильтрационного течения увеличивается, но даже при очень больших перепадах в какой-то момент наступает насыщение пор наночастицами и фильтрационный процесс резко замедляется. Чтобы добиться более или менее равномерного заполнения пор наночастицами, необходимо продолжать технологический процесс. Показано, что полное заполнение пор используемого композиционного материала может быть достигнуто только на больших временах порядка нескольких часов.

4. Проанализировано влияние конвективного механизма на перераспределение примеси. Показано, что концентрационно-конвективный механизм не оказывает существенного влияния на рассматриваемые транспортные процессы. Искажения, возникающие вследствие перераспределения примеси за счет силы тяжести, а также вносимые в поток малые возмущения сглаживаются, а закупорка с течением времени становится более равномерной по толщине образца.

### **РЕКОМЕНДАЦИИ К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ**

По результатам численного моделирования процесса высокотемпературного силицирования пористых углеродных сред парожидкофазным методом можно дать определенные рекомендации по совершенствованию технологии производства крупногабаритных изделий из композитных материалов. Чтобы в ходе процесса изготовления избежать брака в виде появления отдельных областей, недостаточно пропитанных кремнием, необходимо разработать технологию строгого контроля за распределением температуры вдоль всей поверхности образца, т.к. именно этот термодинамический параметр полностью отвечает за предрасположенность паров кремния к конденсации на внутренних стенках пор материала. Увеличение концентрации газообразного кремния в рабочем пространстве печи, где происходит силицирование изделия, не является критическим параметром для успешной реализации процесса заполнения пор. Даже притом, что пары кремния достаточно далеки от насыщения, процесс силицирования будет продолжаться, если температура изделия меньше температуры фазового перехода.

Вторая часть диссертационного исследования, посвященная изотермической пропитке пористой среды наносuspensionями, также позволяет сформулировать некоторые предложения общего характера по осуществлению инвазивной технологии доставки дополнительных компонентов внутрь композитного материала. Помимо очевидного ограничения по размерам наночастиц для осуществления равномерного заполнения порового пространства необходимо принимать во внимание внутреннюю специфику фильтрационного процесса, которая объективно требует достаточно большого времени для осуществления полноценного массопереноса связующего компонента вглубь материала. Попытки увеличить разность давлений на входе и выходе могут привести лишь к нарушению целостности структуры композитного материала, что сразу отразится на прочностных характеристиках и, как следствие, долговечности изделия.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

1. *Демин В.А., Марышев Б.С., Меньшиков А.И.* Численное моделирование процесса высокотемпературного силицирования углерод-углеродного пористого материала // Вестник Пермского университета. Физика. 2021. № 3. С. 9-14.
2. *Demin V.A., Menshikov A.I., Maryshev B.S.* The influence of heat release on the dynamics of a porous material saturation in the course of gaseous silicon condensation // IOP-Publishing. J. of Physics: Conf. Series. 2317 (2022) 012006. doi: 10.1088/1742-6596/2317/1/012006.
3. *Демин В.А., Марышев Б.С., Меньшиков А.И.* Движение концентрационного фронта и адсорбция примеси при прокачке наножидкости через пористую среду // Вычислительная механика сплошных сред, Т. 13, № 1, 2020. с. 83-97. Имеется перевод *Demin V.A., Maryshev B.S., Menshikov A.I.* Concentration front propagation and adsorption of impurities during filtration of a nanofluid through a porous medium // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. Vol. 62, No. 7, 2021, pp. 28-43. doi: 10.1134/S0021894421070075.
4. *Демин В.А., Марышев Б.С., Меньшиков А.И.* Нелинейные сорбционные эффекты при прокачке наножидкости через пористую среду // Вестник Пермского университета. Физика. 2020. № 4. С. 9-16. doi: 10.17072/1994-3598-2020-4-09-16.
5. *Demin V.A., Menshikov A.I., Maryshev B.S.* On a Threshold of desorption during the pumping of a nanofluid through porous medium // IOP-Publishing. J. of Physics: Conf. Series. 1809 (2021) 012003. doi: 10.1088/1742-6596/1809/1/012003.
6. *Demin V.A., Maryshev B.S., Menshikov A.I.* Dynamics of an admixture front during the pumping of a nanofluid through a porous medium // Journal of Porous Media, 2021. Vol. 24, Issue 6, pp. 53-67.
7. *Демин В.А., Марышев Б.С., Меньшиков А.И.* Адсорбционные процессы и движение концентрационного фронта примеси при прокачке наножидкости через пористую среду // Всерос. конф. “Пермские гидродинамические научные чтения”. Сб. материалов конф., Пермь. 2019. С. 39-41.
8. *Демин В.А., Марышев Б.С., Меньшиков А.И.* О пороге десорбции при прокачке наножидкости через пористую среду // VII Всерос. конф. с международным участием “Пермские гидродинамические научные чтения”. Сб. материалов конф., Пермь. 2020. С. 148-154.
9. *Демин В.А., Марышев Б.С., Меньшиков А.И.* Динамика концентрационного фронта и адсорбция примеси при фильтрации наножидкости через пористую среду // XXIV Межд. конф. “Нелинейные задачи теории гидродинамической устойчивости и турбулентность”, Тез. конф., Москва: Изд-во Моск. гос. ун-та, 2020. С. 31.
10. *Демин В.А., Марышев Б.С., Меньшиков А.И.* Модели конденсационных процессов в пористых средах // XXII Зимняя школа по механике сплошных сред.

Тез. докл., ПФИЦ УрО РАН, Пермь, Россия, 2021. С. 111. Режим доступа: <https://conf.icmm.ru/event/2/page/4>.

**11.** Демин В.А., Марышев Б.С., Меньшиков А.И. О гидродинамических режимах пропитки пористых сред наносuspensionями при создании материалов с заданными свойствами // “Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики – 2020”. Труды конф., Томский гос. ун-т, Томск, Россия, 2021. С. 131-134.

**12.** Demin V.A., Maryshev B.S., Menshikov A.I. Numerical modeling of a porous medium siliconizing // Int. Symp. “Non-equilibrium processes in continuous media”, Abstr., Perm, Russia, 2020, p. 40.

**13.** Меньшиков А.И., Демин В.А., Марышев Б.С. Моделирование процесса высокотемпературного силицирования пористой среды // Междунар. симпозиум «Неравновесные процессы в сплошных средах». Сборник трудов конф., Перм. гос. нац. исслед. ун-т, Пермь, Россия, 2021. С. 122-128.

Подписано в печать \_\_\_\_\_ 2022 г. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 0.9. Тираж 100 экз. Отпечатано в типографии Пермского государственного университета, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

