

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
“Пермский государственный национальный исследовательский университет”

На правах рукописи

Меньшиков Александр Игоревич

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

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

научный руководитель:
д.ф.-м.н., доцент В.А. Демин

Пермь - 2022

Содержание диссертации

Введение	4
Глава 1. Общая характеристика работы и введение в область исследований	6
1.1 Краткое описание структуры диссертационной работы.....	6
1.2 Литературный обзор по тематике диссертации.....	14
1.2.1 Методы и технологии производства композиционных материалов	14
1.2.2 Условие силицирования парами кремния	21
1.2.3 Коэффициенты конденсации и испарения	29
1.2.4 Аналогия с влагонасыщением твердых материалов	33
Глава 2. Парожидкофазный метод объемного силицирования пористой среды	37
2.1 Постановка задачи и вывод основных уравнений	37
2.2 Метод решения нелинейной задачи	48
2.3 Результаты расчетов диффузионной задачи	49
2.4 Учет слабой прокачки и тепловыделения	54
Глава 3. Изотермическая пропитка пористого материала суспензиями наноразмерных частиц	70
3.1 Постановка задачи и основные уравнения	70
3.1.1 Краткое обсуждение эксперимента.....	70
3.1.2 Специфика адсорбции при больших скоростях фильтрации	76
3.1.3 Метод численного решения	82
3.1.4 Результаты численного моделирования.....	85
3.1.5 Два предельных случая. Аналитическое решение	91

3.2 Влияние малых возмущений на динамику мобильной примеси и эволюция распределения иммобильного компонента	97
3.3 Влияние критической скорости отрыва.....	102
3.4 Рамки применимости рассматриваемой модели.....	106
Глава 4. Изотермическая пропитка образца пористого материала в виде цилиндрического слоя.....	109
4.1 Краевая задача в цилиндрической системе координат	109
4.1.1 Постановка задачи	109
4.1.2 Описание численной процедуры	113
4.2 Обсуждение результатов	115
5. Заключение	123
5.1 Основные результаты и выводы	123
5.2 Рекомендации к использованию.....	124
Список литературы	126

Введение

С развитием цивилизации материаловедение становится все более сложной, разветвленной и востребованной наукой. В настоящее время разные цели применения новых материалов и технологические приемы их получения объективно привели к тому, что эту науку уже нельзя рассматривать, как единое целое. Содержание и объемы накопленных знаний о таких разных субстанциях как металлы, полимеры, полупроводниковые материалы, керамика, стекла, жидкие кристаллы, композиты и т.д., сильно отличаются друг от друга. Каждая из наук, о перечисленных выше материалах, характеризуется своими методами исследования, областью практического применения и технологией создания из них изделий. Тем не менее, все эти направления, даже самые традиционные, имеющие многовековую историю, сегодня активно развиваются. По причине общей логики накопления и систематизации знаний об окружающем нас мире среди упомянутых выше дисциплин можно выделить классические, такие как физика металлов, и относительно молодые, возникшие значительно позднее. Их появление ознаменовало собой очередной этап в развитии науки о материалах и стало возможным в связи с появлением новых потребностей и технических возможностей человечества. Одним из таких сравнительно молодых направлений является наука о композиционных материалах, развитие которой в последние десятилетия тоже ушло далеко вперед, так что внутри нее также появилось достаточно много ответвлений.

Если в первом приближении проанализировать данное направление материаловедения, то можно увидеть, что ввиду крайней сложности изучаемого объекта, наибольшее число работ по композиционным материалам имеет экспериментальный или сразу прикладной характер. Исторически старт и дальнейшее развитие этого направления состоялись в рамках парадигмы такой науки как техническая химия. Благодаря применению специфических подходов, принятых в химической технологии,

методом проб и ошибок проводились экспериментальные исследования, накапливались знания о сложных многоступенчатых химических превращениях, протекающих в производственных процессах, и в дополнение все это одновременно внедрялось на практике.

Сегодня наука о композиционных материалах имеет колоссально большое число приложений. Без современных композиционных материалов не обходится ни одна отрасль промышленности [1]. В настоящее время эти материалы востребованы в авиастроении и космической индустрии, кораблестроении, строительстве, автомобильной промышленности, биомедицинских приложениях и т.д. Повсеместно, где есть запрос на изделия с уникальными и зачастую противоречивыми свойствами, внедряются композиционные материалы, которые и создаются, чтобы отвечать требуемым характеристикам [2].

Однако в последние годы, чтобы производить современные высококачественные композиционные материалы, удовлетворяющие все более и более строгим критериям, уже недостаточно знаний только фундаментальной химии и простых инженерных оценок. Для того, чтобы соответствовать высокотехнологичным запросам промышленности, требуется комплексное применение экспериментальных и теоретических методов исследования и глубокие знания из самых разных областей фундаментальной математики, физики и химии.

Иными словами, в настоящее время по большей части отсутствуют физически обоснованные, строгие математические модели, объясняющие из фундаментальных первопринципов особенности тех или иных нетривиальных физических явлений, которые сопутствуют тому или другому технологическому процессу. К сожалению, фундаментальная физика пока практически не касалась многих проблем, с которыми имеют дело химики-технологи, в результате чего в производстве часто имеет место неконтролируемый брак, бывает заведомо не достигается требуемое качество

изделия или непонятны принципы создания нового заказываемого материала с желаемыми свойствами. Тем не менее, представляется, что следует настойчиво двигаться в этом направлении, результатом чего и является предлагаемая диссертационная работа, которая посвящена разработке новых физико-математических моделей для количественного описания определенных наукоемких технологических процессов по созданию, так называемых, высокотемпературных углерод-углеродных композиционных материалов.

Глава 1. Общая характеристика работы и введение в область исследований

1.1 Краткое описание структуры диссертационной работы

Актуальность работы. Насыщение углеродных волоконных матриц связующим материалом до состояния полной закупорки по-прежнему является актуальной проблемой современного материаловедения [3,4]. В качестве пропиточных сред могут выступать тугоплавкие наполнители или вещества с особыми пластическими свойствами [5,6]. Пропитка пористого каркаса позволяет вакуумировать изделие, добиться от материала высоких антиокислительных и прочностных свойств [7]. 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 [8]. 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 в складывающихся условиях, как правило, остается одна, более или менее приемлемая технология.

Применительно к процессу силицирования искусственного углеродного композиционного материала один из таких активно используемых технологических приемов основывается на методе капиллярной пропитки [9]. 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 относительно новый и перспективный, так называемый парожидкофазный метод [10]. Этот процесс осуществляется при очень высоких температурах (1500 °С – 2000 °С), 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 эти процессы привели лишь к отдельным успехам, которые были достигнуты по большей части опытным путем [11,12]. Эмпирический подход не дает стопроцентной воспроизводимости требуемого качества силицирования, особенно при переходе к новым по форме крупногабаритным изделиям. Несмотря на разработку и внедрение 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 парообразного 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 и апробация физико-математических моделей, которые должны количественно описывать различные технологии пропитки пористых материалов, предназначенные для совершенствования процесса изготовления новых типов композиционных материалов. Критерием достижения поставленных целей является успешное использование 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 физико-математическая модель парожидкофазного метода силицирования пористого углеродного материала искусственного происхождения с учетом слабой фильтрации и наличии локальной теплоты конденсации при высокотемпературной пропитке.

2. На основе предлагаемых уравнений прямое численное моделирование позволяет сделать вывод, что управление распределением температуры на изделии должно позволить решить технологическую проблему появления “сухих” пятен в ходе силицирования крупногабаритных изделий.

3. Построена теория жидкофазной пропитки 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 локальное 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 экспериментальным данным по производству углеродных композиционных материалов; тестированием расчетных сеток на сходимость по всем важнейшим локальным и интегральным характеристикам, внутренней непротиворечивостью полученных результатов.

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 углеродных матриц искусственного происхождения. 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 годы). 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”, г. Пермь, РФ, 2021;
- XVIII Зимняя школа по механике сплошных сред, г. Пермь, РФ, 2020;
- Всероссийская конференция “Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики – 2020”, г. Томск, РФ, 2020;
- Всероссийская конференция “Пермские гидродинамические научные чтения”, г. Пермь, РФ, 2019, 2020;
- Международная конференция “Нелинейные задачи теории гидродинамической устойчивости”, г. Москва, РФ, 2020;
- Международная молодежная научная конференция “Тепломассоперенос в системах обеспечения тепловых режимов энергонасыщенного технического и технологического оборудования”, г. Томск, РФ, 2021.

Более подробно отдельные части диссертации докладывались на Пермском гидродинамическом семинаре им. Г.З. Гершуни и Е.М. Жуховицкого (рук. проф. Т.П. Любимова, г. Пермь, 2019); научном семинаре по теоретической физике (рук. доц. В.А. Демин, г. Пермь, 2021); заседаниях научно-технического совета Института композиционных материалов, г. Пермь, 2018, 2019, 2020.

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 рецензируемых журналах из списка ВАК [13-18] (четыре из них индексируются в базах данных Scopus и Web of Science, две статьи – в журналах, индексируемых системой РИНЦ, которые входят в перечень ВАК). Семь публикаций представляют собой труды в сборниках научных конференций и тезисы докладов. Все они представлены в диссертации в виде ссылок [19-25].

Личный вклад. 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.

1.2. Литературный обзор по тематике диссертации

1.2.1. Методы и технологии производства композиционных материалов

По своему определению композиционные материалы представляют собой многокомпонентные среды. Эти материалы состоят из составляющих, которые в сочетании друг с другом придают им принципиально новые свойства, качественно отличающиеся от таковых у исходных компонентов. В общепринятом понимании композиционный материал состоит из несущей матрицы и связующего наполнителя. Изменяя структуру и состав исходной матрицы и наполнителя, а также технологию обработки, можно получить чрезвычайно широкий спектр уникальных характеристик результирующего материала [26-28].

Как правило, производство композиционных материалов представляет собой технологически сложный и многоступенчатый процесс. В настоящее время существует довольно большое количество методов и технологий по их изготовлению. В рамках общепринятой классификации можно выделить твердо-, жидко- и газопарофазный методы [29], см. рисунок. 1.1, а также их комбинации [30]. Каждый из этих методов основывается на разных физико-химических процессах, что в итоге приводит к получению значительно отличающихся друг от друга структурой и свойствами композитов с весьма широким диапазоном применения.

Твердофазные методы представляют собой различные технологии объединения армирующих элементов и матрицы, а также их последующее компактирование с использованием таких специфических приемов как горячее и взрывное прессование, диффузионная сварка, экструзия и т.д. [31].

В частности, горячее прессование – это технология при которой совмещаются процессы сжатия материала при больших давлениях и дальнейшее спекание при высоких температурах. Опыт показывает, что при горячем прессовании порошка в области температур, составляющих 0.5 – 0.8

от абсолютной температуры плавления металла, при сравнительно малых давлениях сжатия можно получать почти беспористые изделия. Так, в работе [32] на основе данной технологии при температуре 2123 К были получены плотные композиты с использованием волокон карбида кремния в качестве армирующего компонента. Среднее значение плотности составило 3200 кг/м³. Однако, данный метод подразумевает использование дорогостоящих пресс-форм, уступает разделному процессу прессования и спекания по производительности и по энергетическим затратам из-за сложности оборудования. При этом данный процесс весьма трудно автоматизировать.

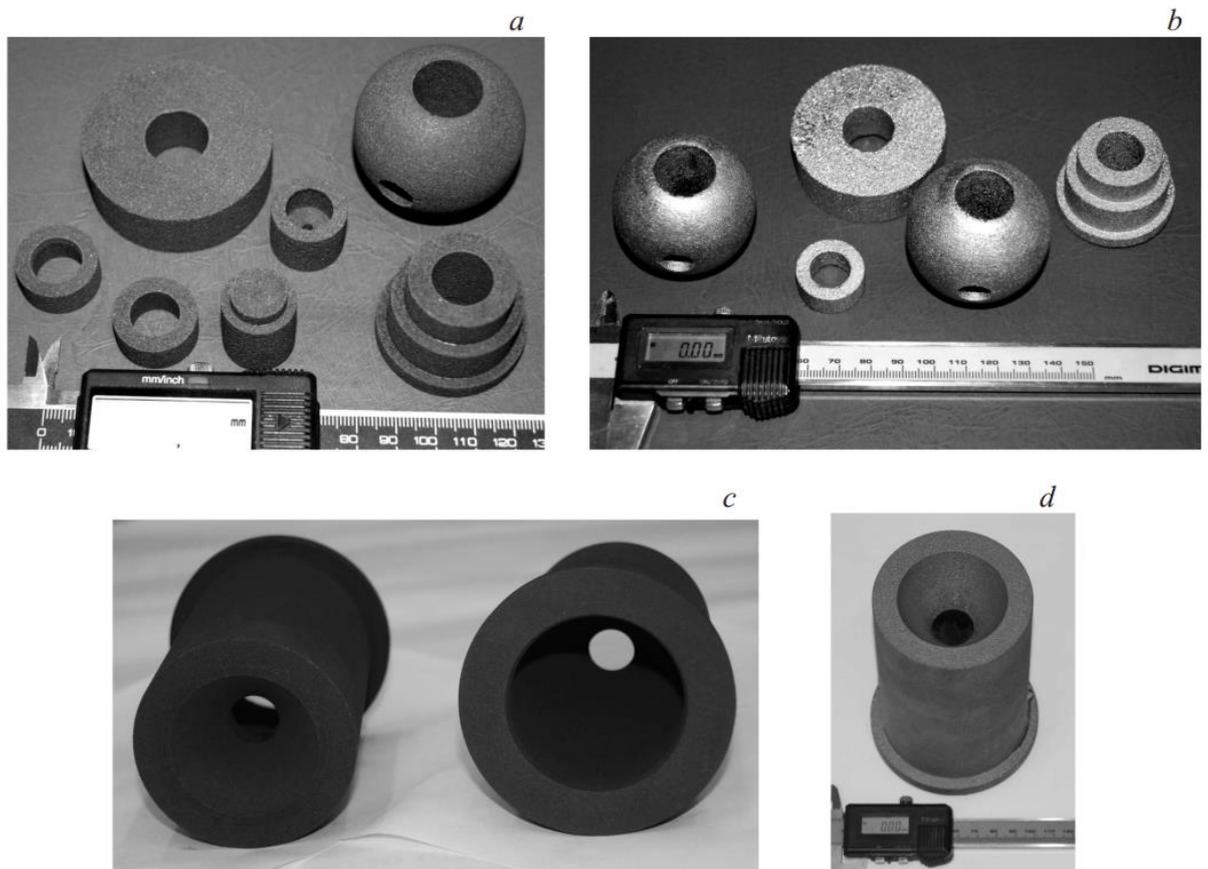


Рисунок 1.1. Малоразмерные углеродные заготовки после механической обработки (*a*, *c*) и соответствующие им карбидокремниевые детали после силицирования (*b*, *d*), фотографии взяты из статьи Шикунова С.Л. и Курлова В.Н. [33].

Диффузионная сварка – это процесс получения соединений за счет взаимной диффузии на атомарном уровне при достаточно высоких температурах и давлениях до 0.5 МПа. Диффузионную сварку жаропрочных сплавов обычно проводят в вакууме или инертной среде. Важнейшим преимуществом диффузионной сварки является отсутствие плавления. Это исключает проблемы, связанные с возможным разделением веществ (ликвация), растрескиванием и остаточными напряжениями в готовом изделии. Принципиально метод диффузионной сварки на практике может оказаться сложным в реализации из-за трудностей, возникающих при изготовлении технологической оснастки, необходимости предварительной подготовки изделий и регулировании параметров процесса. Существует опасность деформации изделий сложной формы, подвергнутых воздействию температур и напряжений, необходимых для сварки. Еще одним недостатком данной технологии является очень большая длительность технологического цикла.

Взрывное прессование – это формирование заготовки или её уплотнение за счет энергии, образующейся вследствие воздействия взрывной ударной волны. Взрывное прессование позволяет произвести качественное компактирование твердых растворов, например, наноструктурного диоксида циркония или высокотемпературных сверхпроводников [34, 35]. Механизм действия взрывного прессования заключается в активации частиц порошков и дополнительном их измельчении в ходе нагружения. Вследствие этого повышается дефектность кристаллической решётки реагирующих частиц, увеличивается суммарная удельная поверхность порошка и площадь контактов между частицами. Всё это приводит к активации спекания или синтеза материала. Однако для реализации данного метода необходимо решить ряд задач специфического характера. В частности, точно определить величину давления прессования, осуществить выбор материала контейнера и его конструктивных параметров. Основными физическими факторами,

влияющими на процессы прессования, являются скорость взрывного нагружения, направление распространения и интенсивность взрывной волны.

Данный метод позволяет снизить расходы на пресс-инструмент, свести к минимуму упругое последствие изделия и достичь высокой плотности материала. В качестве недостатков можно выделить трудности равномерного распределения армирующей фазы в объеме матрицы, а также вероятность деградации свойств армирующих волокон в ходе процесса.

Значительно более распространенными являются жидкофазные методы, которые представляют собой технологию получения композитных материалов путем совмещения армирующих волокон с расплавленной матрицей. Среди них можно выделить следующие основные приемы: пропитка, пиролиз органометаллических полимеров, реакционное спекание и золь-гель технологии.

Пропитка является одним из самых распространенных жидкофазных методов. В общих чертах эта технология заключается в том, что разогретую заготовку протягивают с помощью формообразующего оборудования через связующий расплав. Существует несколько способов пропитки пористых материалов: пропитка при нормальном давлении, всасывание (капиллярное или вакуумное), пропитка под давлением, магнитодинамическая пропитка [36]. Выбор метода обусловлен реакционной способностью расплавленного связующего и смачиваемостью волокон. В частности, пропитка при нормальном давлении применяется, когда волокна хорошо смачиваются расплавом и при этом слабо взаимодействуют с ним. Однако, если иметь в виду расплавы керамических композиционных материалов, то они обладают высокой вязкостью, что затрудняет обеспечение качественной пропитки. В этом случае применяется пропитка под давлением. Данный процесс предполагает использование избыточного давления для подачи расплава. Данный метод чаще всего используются в случае, когда расстояния между

волокнами пропитываемой заготовки очень малы или наблюдается недостаточно хорошее смачивание волокон расплавом.

В качестве альтернативных методов пропитки можно назвать вакуумное или капиллярное всасывание. Вакуумное всасывание подразумевает предварительное вакуумирование объема заготовки для возможности использования градиента давления между заготовкой и атмосферным давлением в качестве силы, осуществляющей принудительную пропитку.

В случае капиллярного всасывания в вакуумированном объеме располагаются как заготовка, так и сам расплав. В этом случае отсутствует разница давлений с атмосферой, и пропитка происходит сугубо за счет действия капиллярных сил.

Важным дополнением к технологии жидкофазной пропитки является высокотемпературный пиролиз (PIP технология) [37]. Процесс получения композитных материалов с использованием данного метода сначала подразумевает пропитку заготовки жидким олигомером (или его раствором) с последующим отверждением, далее заготовка подвергается высокотемпературной обработке, в ходе которой происходит образование керамического материала. К плюсам данного метода можно отнести отсутствие необходимости в сложном оборудовании, однако для получения качественного материала необходимо проведение данного процесса в несколько этапов, а именно: “инфильтрация + уплотнение + пиролиз”. При этом в процессе пиролиза возможна большая усадка, приводящая к растрескиванию матрицы.

Еще одним перспективным жидкофазным методом является золь-гель технология [38]. Данный термин обозначает технику получения керамоматричного композитного материала на основе перехода гомогенного раствора в золь, а далее в гель. Золь представляет собой коллоидный раствор, состоящий из наноразмерных частиц, равномерно распределённых в некоторой маловязкой жидкости с высокими характеристиками

смачиваемости. В результате жидкий золь, в связи с тем, что обладает достаточно низкой вязкостью, пропитывает матрицу заготовки, при этом проникает в пространство между волокнами. Последующее увеличение объемной концентрации дисперсной фазы или варьирование внешних условий (в качестве примера можно указать изменение pH коллоидного раствора), приводят к формированию у наночастиц пространственной структуры. А именно, формируется объемная сетка частиц, раствор теряет прежнюю текучесть, образуя гель. Далее обработанная заготовка подвергается высушиванию, а для получения итогового композиционного материала – горячему прессованию. Основным недостатком данной технологии является большая усадка, что приводит к необходимости повторения данного процесса. При этом золь может быть нестабилен во времени и чувствителен к колебаниям температуры, что в свою очередь необходимо устранять введением добавок.

Для получения керамоматричных композитов используется еще один жидкофазный метод, в основе которого лежит реакционное спекание. Данному процессу сопутствует протекание химической реакции при высокой температуре, в ходе которой образуется необходимый материал и происходит уплотнение матрицы. В большинстве случаев реакционное спекание используется в процессах жидкофазного силицирования [39] для получения композитных материалов с SiC-матрицей (LSI – Liquid Silicon Infiltration). В частности, этот метод используется для пропитки заготовок из углеродного пористого материала расплавом кремния. За счет действия капиллярных сил расплавленный кремний заполняет поры заготовки и начинается химическая реакция с углеродом, в ходе которой формируется плотная SiC матрица [40], которая в том числе позволяет вакуумировать изделие.

Преимуществом данной технологии является возможность получения высокоплотных материалов при относительно низких затратах, но пропитка

расплавом кремния может привести к разрушению волокон. При этом в данном процессе формируется свободный кремний, наличие которого может нарушать физические свойства готового продукта. Технология LSI имеет ряд модификаций, одной из которых является пропитка заготовки с использованием суспензий [41].

Третьей основной группой методов получения композитных материалов является газо- и парофазные методы. В общем случае это технология получения КМК путем фильтрации через пористую заготовку необходимого компонента в газообразном состоянии с последующей обработкой заготовки. Чаще используются следующие технологические приемы: химическая инфильтрация паров (CVI – Chemical Vapor Infiltration) и её модификации: изотермическая инфильтрация (I – CVI), инфильтрация при градиенте температуры (TG – CVI) или давления (F – CVI) [42]. Еще одной газофазной технологией получения КМК является парофазное силицирование (VSI) [43].

Химическая инфильтрация паров в общем случае представляет собой процесс формирования композитных материалов на основе фильтрации газообразного прекурсора через пористый материал заготовки и его химической реакции на поверхности пор матрицы.

Изотермическая модификация – метод, основанный на фильтрации наполнителя через предварительно равномерно нагретую матрицу. Основным механизмом заполнения пор заготовки в этом случае является диффузия. Данный метод можно использовать для заготовок любых форм и размеров, но формирование плотной упаковки наполнителя может занимать очень большое количество времени, вплоть до нескольких месяцев.

Термоградиентный вариант – процесс инфильтрации при наличии градиента температуры по толщине образца. Данный метод обеспечивает более качественное насыщение матрицы за счёт начального уплотнения в горячей области и дальнейшего движения фронта осаждаемого материала изнутри наружу. Данная технология даёт возможность получить

композитные материалы высокой плотности, но она является технически труднореализуемой.

Наиболее перспективными являются методы, совмещающие в себе технологию TG – CVI и наличие градиента давления, то есть вынужденную фильтрацию (F – CVI). Однако на данный момент они еще не нашли широкого применения из-за сложности реализации.

Одним из материалов, активно используемых в качестве наполнителя, является кремний, применительно к которому сегодня разработана технология парофазного силицирования, и она достаточно успешно реализуется для получения композитных материалов: VSI – Vapor Silicon Infiltration. В работе [44] произведен анализ данного метода, а также продемонстрирована его перспективность и возможность применения для получения крупногабаритных изделий. В основе данной технологии лежат следующие процессы: сначала испарение паров из нагретых тиглей с расплавом кремния, затем диффузия атомов в пористую матрицу и их последующая конденсация в порах материала. Этот процесс весьма специфичен, т.к. происходит при крайне высоких температурах и проводится в условиях сильного разрежения внешней среды. Отличие от привычных значений практически всех физических характеристик требует, прежде всего, получения их количественной оценки для построения адекватной математической модели этой технологии.

1.2.2. Условие силицирования парами кремния

На практике при реализации технологии VSI выравнивание концентрации паров кремния в рабочем пространстве внутри реторты, а именно, вблизи изделия происходит за очень короткое время порядка $\tau \approx 10$ с. Это означает, что принципиальным в ходе силицирования является не подвод кремния к изделию, а создание необходимых условий для конденсационных процессов внутри композиционного материала.

Температура плавления кремния составляет $T_{\text{пл}} = 1415$ °С, что при переходе в систему СИ дает $T_{\text{пл}} = 1688$ К. Воспользуемся табличными данными: постоянная Авогадро $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ 1/Моль, постоянная Больцмана $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Как известно, молярная масса кремния равна $M = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/Моль. В результате получим массу одного атома кремния $m_0 = M/N_A = 0.028 \text{ кг/Моль} / 6.02 \cdot 10^{23} \text{ 1/Моль} = 4.7 \cdot 10^{-26}$ кг.

Среднеквадратичная скорость атомов газообразного одноатомного кремния в рабочем пространстве внутри реторты в условиях нагрева выше температуры плавления ($T = 1700$ К) вычисляется по формуле:

$$u = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} \approx 1226 \text{ м/с.} \quad (1.1)$$

Как видно из формулы (1.1), среднеквадратичная скорость растет в зависимости от температуры по корневому закону. Поэтому если не сильно превышать температуру паров по сравнению с температурой плавления кремния и работать в ближайшей окрестности этой температуры, то не будет большой ошибкой округлить эту скорость до значения $u = 1230$ м/с и далее для оценок использовать это значение.

Еще одна важная величина, от которой кардинально зависит время силицирования, – это объем, занимаемый атомом кремния. Из табличных данных [45] имеем диаметр атома кремния $d_{Si} = 0.23 \cdot 10^{-9}$ м. Будем считать, что при плотной упаковке один атом занимает куб объемом $v_0 = d_{Si}^3 = 0.12 \cdot 10^{-28}$ м³. В случае плотной упаковки атомов на некоторой затравочной поверхности картина постепенного заполнения поры представлена на рисунке 1.2. Заметим, что примерно одинаковая плотная упаковка атомов реализуется как при образовании кристаллической решетки, так и в случае аморфного кремния. Необходимо отметить, что даже если атом вступает в химическую реакцию и образует некоторое соединение, он все равно занимает определенный объем, что должно приводить к уменьшению порового пространства.

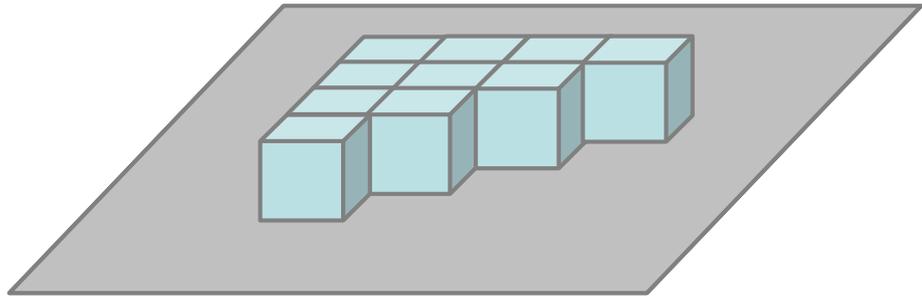


Рисунок 1.2. Схема плотного заполнения атомами поверхности в ходе конденсации на стенке поры

Пусть в рассматриваемый момент времени пары кремния находятся в условиях пониженного давления при температуре выше точки плавления, что весьма близко к реальному термодинамическому состоянию: парциальное давление $p = 10$ Па, температура $T = 1700$ К. Здесь имеется в виду давление кремния на фоне какого-то общего давления сопутствующего газа, в роли которого чаще всего выступает инертный аргон, и оно уже составляет порядка 100 Па. Концентрация молекул при данных термодинамических условиях вычисляется по известной формуле молекулярно-кинетической теории газов $p = nkT$:

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{10}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 1700} = 0.42 \cdot 10^{21} \text{ 1/м}^3. \quad (1.2)$$

Оценим время полного заполнения пор (рисунок 1.3 а). Ось z направим перпендикулярно поверхности образца.

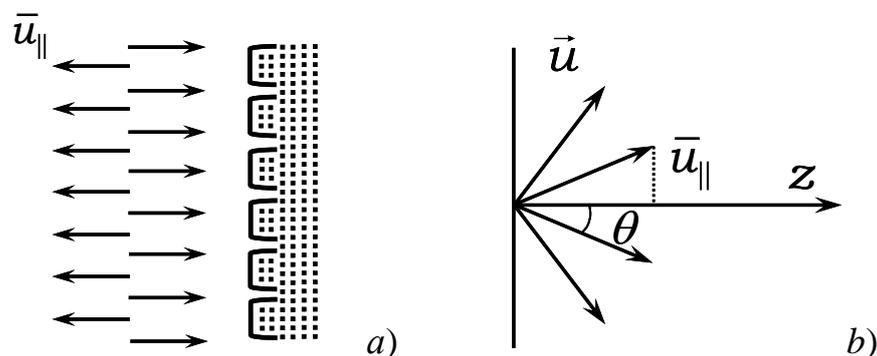


Рисунок 1.3. а) схематическая иллюстрация падения атомов кремния на поверхность пористого материала; б) распределение скоростей частиц по направлениям

Плотность потока частиц, т.е. количество атомов, ударяющееся о поверхность пористой среды единичной площади за единицу времени, может быть вычислено по формулам:

$$J = \frac{dN}{dSdt}, \quad J = n\langle u_{\parallel} \rangle.$$

Здесь $\langle u_{\parallel} \rangle$ – проекция вектора скорости на ось z (рисунок 1.3 *b*). Угловые скобки означают осреднение по всевозможным углам, выполненное в отношении среднеквадратичной скорости движения (1.1) для атомов в сферической системе координат. Приравнивая правые части, получим

$$\frac{1}{2}n\langle u_{\parallel} \rangle = \frac{dN}{dSdt}.$$

Одна вторая в формуле появляется вследствие того, что только половина всех атомов движется вправо, другая половина – в противоположную сторону. Считая скорость падения атомов на поверхность и диаметр пор постоянными величинами, получим оценку для времени силицирования изделия

$$N = \frac{1}{2}n\langle u_{\parallel} \rangle\phi_0St, \quad t = \frac{2N}{n\langle u_{\parallel} \rangle\phi_0S} = \frac{2v}{n\langle u_{\parallel} \rangle v_0\phi_0S}, \quad (1.3)$$

где число частиц N выражается из формулы, связывающей объем одного атома v_0 с полным объемом пор $v = Nv_0$. Также в формуле учитывается тот факт, что только доля от общего числа падающих атомов проникает внутрь пористого материала вследствие того, что площадь отверстий на поверхности равна ϕ_0S . Из формулы (1.3) видно, что все величины, необходимые для вычисления времени силицирования, известны. Технически осреднение по азимутальному и меридиональному углам дает следующий результат:

$$\langle u_{\parallel} \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} u \cos\theta \sin\theta d\theta d\alpha = u \frac{\sin^2\theta}{2} \Big|_0^{\pi/2} = \frac{1}{2}u,$$

где α – азимутальный угол. Принимая площадь поверхности изделия $S = 3.89 \text{ м}^2$, полный объем порового пространства $v = 0.00281 \text{ м}^3$, пористость $\phi = 0.09$, имеем следующую оценку для времени силицирования:

$$t = \frac{2N}{n\langle u_{\parallel} \rangle \phi_0 S} = \frac{2v}{n\langle u_{\parallel} \rangle v_0 \phi_0 S} =$$

$$= \frac{4 \cdot 0.0028}{4.3 \cdot 10^{20} \cdot 0.09 \cdot 3.89 \cdot 1226 \cdot 0.12 \cdot 10^{-28}} = 1 \text{ час } 24 \text{ мин.}$$

Эта цифра показывает, что при создании надлежащих условий, когда каждый атом, оказавшийся в поровом пространстве, конденсируется на стенках каналов, процесс полного силицирования изделия возможен за разумное время и не должен зависеть от площади поверхности изделия, а определяется только толщиной оболочки.

Геометрические построения показывают, что заполнение пространства узкой клиновидной поры в окрестности вершины в виде плотной упаковки атомов кремния возможно только при частично неупругом ударе этих частиц о боковые стенки. Выборка микрофотографий тупиковых щелевидных каналов показывает, что при определенных условиях, подобранных опытным путем, пространство в окрестности острия поры может полностью заполняться кремнием, что говорит в пользу возможности реализации частично неупругого удара атомов о стенки. Однако, прямой сублимационный переход паров кремния из газообразного состояния в жидкое или твердое возможен только в случае, если изделие имеет более низкую температуру, нежели пар. После выравнивания температур процесс силицирования пористого материала по идее должен прекратиться. Иными словами, окружающий газ и изделие приходят в термодинамическое равновесие.

Вычислим насколько необходимо переохладить изделие, чтобы на нем шел процесс конденсации кремния. Границу между двумя фазами (паром и жидкостью) определяет так называемое уравнение Клапейрона – Клаузиуса

[46,47], которое, как известно, выводится из условия непрерывности термодинамического потенциала:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}, \quad v_1 = \frac{V_1}{m_1}, \quad v_2 = \frac{V_2}{m_2}. \quad (1.4)$$

Здесь q – удельная теплота фазового перехода, v_1, v_2 – соответственно, объемы, занимаемые паром и жидкостью единичной массы (v [м³/кг] – удельный объем). Заметим, что $v_1 \gg v_2$, в результате уравнение (1.4) может быть упрощено до вида:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{vT}{q}. \quad (1.5)$$

В рассматриваемом приближении индекс, соответствующий удельному объему пара v , не нужен и в дальнейших расчетах он опускается. Кривая фазового перехода схематично представлена на рисунке 1.4. Будем считать, что реальные условия для паров кремния в ходе силицирования недалеко от состояния насыщения. Тем не менее, чтобы прийти в пересыщенное состояние необходимо понизить температуру изделия. Пусть предполагаемое давление насыщенного пара при температуре T_1 равно P_1 .

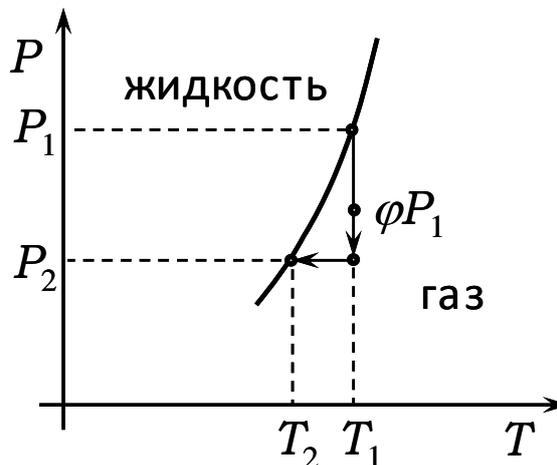


Рисунок 1.4. Фазовые состояния на диаграмме $P-T$

Так как в действительности пар не является насыщенным, его давление равно ϕP_1 , где ϕ – относительная влажность пара. При понижении температуры, давление пара автоматически тоже понижается до значения P_2 . Объем и

масса газа остаются прежними, поэтому имеем по факту изохорный процесс, который описывается уравнением:

$$\frac{P_2}{T_2} = \frac{P_1}{T_1}.$$

С другой стороны, в каждой точке на фазовой диаграмме состояние газа описывается уравнением Менделеева – Клапейрона [46, 47], из которого можно выразить удельный объем через давление и температуру пара:

$$\frac{PV}{T} = \frac{Rm}{\mu} : \quad \frac{Pv}{T} = \frac{R}{\mu}, \quad v = \frac{RT}{\mu P}, \quad (1.6)$$

где P – давление газа [Па], V – общий объем [м^3], T – температура [К], μ – молярная масса [кг/Моль], $R = 8.31$ Дж/К·Моль – универсальная газовая постоянная, v – объем приходящийся на единицу массы [$\text{м}^3/\text{кг}$].

Изохорный процесс изображен на рисунке 1.4 стрелками, на котором конечное состояние характеризуется пороговыми давлением и температурой, соответствующими точке конденсации:

$$\frac{P_2}{T_2} = \frac{\varphi P_1}{T_1}.$$

Отсюда выражаем давление в конечном состоянии:

$$P_2 = \varphi P_1 T_2 / T_1.$$

Для простоты рассуждений заменим производную в уравнении Клапейрона – Клаузиуса (1.5) конечными разностями, исключив попутно удельный объем с помощью уравнения (1.6):

$$\frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} = \frac{v T_1}{q}, \quad \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} = \frac{RT_1^2}{q \mu P_1}. \quad (1.7)$$

Заметим, что производная в уравнении (1.7) с математической точки зрения представляет собой так называемую одностороннюю разность в точке 1. Далее подставим выражение для давления P_2 в уравнение (1.7) и найдем отсюда искомую разность температур. Начальное давление P_1 в окончательном выражении сокращается и, на первый взгляд, кажется странным, что от него ничего не зависит. Однако однозначная полная

информация о начальном состоянии пара кремния все же содержится в этом уравнении, т.к. помимо температуры в нем присутствует относительная влажность пара. Простые арифметические действия позволяют выразить окончательную разность температур:

$$T_2 - T_1 = \frac{RT_1^2(\varphi - 1)}{\mu q - RT_1\varphi}. \quad (1.8)$$

Видно, что разность температур отрицательна, что указывает на необходимость понижения температуры изделия по сравнению с температурой газа. В качестве примера оценим разность температур для реалистичных значений параметров: $\varphi = 0.8$, $q = 13.8 \cdot 10^6$ Дж/кг, $\mu = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/Моль, $T_1 = 1790$ К. Выбранное значение температуры T_1 превышает точку плавления кремния на 102 К. Это не выходит за рамки рабочего диапазона температур в реторте. В результате имеем:

$$T_2 - T_1 = \frac{8.31 \cdot 1790^2 (0.8 - 1)}{28 \cdot 10^{-3} \cdot 13.8 \cdot 10^6 - 0.8 \cdot 8.31 \cdot 1790} = -15 \text{ К.}$$

Иными словами, расчет показывает, что необходимая разность температур невелика, но как вытекает из анализа теплофизической обстановки в условиях реального производства, этот температурный фактор абсолютно не контролируется, и становится ясно, что данное требование, скорее всего, не выполняется в ходе натурального технологического процесса. Как показывают оценки, особенно негативным в этом плане является наличие так называемой “тепловой шапки” в верхней области рабочего пространства внутри реторты. Это объясняет, почему при силицировании крупногабаритных изделий их верхняя часть всегда пропитывается кремнием хуже, чем нижняя. Причина в том, что у основания температура изделия большую часть времени значительно ниже, чем в верхней области. Все физические факторы, отвечающие за создание неоднородности в распределении температуры вдоль вертикали в реторте, работают только на усиление стратификации. Конвективный фактор, расположение вакуумных насосов вблизи дна, низкая

теплоизоляция у основания рабочего пространства, боковые нагреватели, расположенные достаточно высоко от основания: все это приводит к возникновению специфической тепловой стратификации с градиентом температуры, направленным преимущественно вертикально вверх. Поэтому требуемая формулой (1.8) разность температур между парами кремния и изделием, если и может возникнуть, то только вблизи нижней границы рабочего пространства.

1.2.3. Коэффициенты конденсации и испарения

В предыдущем параграфе было показано, что процесс парофазного силицирования полностью определяется распределением температуры на изделии. В частности, был получен очень сильный результат в виде формулы (1.8), позволяющий предсказать, как необходимо заохладить изделие, чтобы на его поверхности пошел процесс конденсации. Однако не менее важным является вопрос об интенсивности этого процесса. Может оказаться так, что конденсация атомарного кремния в принципе не может идти быстро, и как следствие, парофазный метод не в состоянии обеспечить силицирование изделия за разумное время. Таким образом, необходимо более аккуратно проанализировать известные отечественные и зарубежные работы, касающиеся экспериментальных и теоретических данных по конденсации и испарению.

Количественное изучение этих процессов началось с классических работ Герца, Кнудсена и Ленгмюра, которые были выполнены в конце 19-го начале 20-го веков. Их работы заложили основы целого направления в молекулярной физике, являются фундаментальными и до сих пор не потеряли своей актуальности. Этими учеными были получены результаты, которые в главном приближении правильно описывают существо рассматриваемых явлений.

Одним из центральных в этой области является понятие коэффициента конденсации α , который определяется в молекулярно-кинетической теории как доля частиц, сконденсировавшихся на поверхности, по отношению общему количеству частиц упавших на поверхность [48]. С точки зрения статистической теории газов главной чертой процессов испарения-конденсации является наличие в общем потоке молекул на границе раздела жидкость-пар отраженных частиц. Коэффициент испарения α можно связать с функцией распределения частиц по скоростям. Пусть f – функция распределения молекул, которые движутся в направлении от поверхности. Этот поток состоит из двух частей: молекул, которые отразились после соударения, и которые испарились с поверхности. Если первая часть молекул описывается функцией f_r , вторая – f_e , то для них справедливо соотношение

$$f = f_e + (1 - \alpha) f_r, \quad (1.9)$$

где α – как раз и есть коэффициент отражения. В принципе нет причин полагать, что результирующая функция распределения отлична от максвелловской, с другой стороны, это действительно подтверждается прямым численным моделированием при использовании метода молекулярной динамики. В то же время в [49, 50] показывается, что для отраженных частиц тоже справедливо распределение Максвелла при температуре газа, а для испаряющихся молекул имеет место полумаксвелловская функция с температурой поверхности испарения.

Прямое численное моделирование методом молекулярной динамики показывает, что коэффициенты испарения и конденсации, определенные по Кнудсену, близки к единице и примерно равны $\alpha_e \approx \alpha_c \approx 0.8 \div 0.9$, что подтверждается работами [51, 52]. Это означает, что доля отраженных частиц в потоке не велика и практически все молекулы, падающие на поверхность, конденсируются, если созданы соответствующие условия фазового перехода, и наоборот, жидкость преимущественно испаряется, если эти условия отсутствуют.

На самом деле определение коэффициентов испарения и конденсации является весьма нетривиальным вопросом, если начать детально разбирать это явление с учетом такого фактора как молекулярный обмен, когда одна частица выбивает другую, причем не обязательно ту, о которую происходит удар. Ситуация осложняется наличием переходного слоя в испаряющейся жидкости, температура которой в действительности заметно меняется по мере приближения к поверхности [53]. Если речь идет о преимущественном испарении жидкости, то в этом случае вероятность отрыва быстрых молекул больше, нежели медленных, поэтому температура самой поверхности ниже, чем в объеме жидкости. В то же время, если преобладает конденсация, то приповерхностный слой становится горячее, чем внутренняя область жидкости [54]. Более того, если принимать во внимание наличие молекулярного обмена, то возникает вопрос, а когда вообще атом или молекулу можно считать сконденсировавшейся? По мнению авторов [54], молекула может считаться сконденсировавшейся, т.е. не переиспаряющейся, только если она приобретает кинетическую и потенциальную энергию, типичную для молекул жидкости.

В работе [55], используя корреляционные функции, которые позволяют оценить α_r отношение числа отраженных частиц к числу частиц, испытавших столкновение, а также α_{ex} отношение числа частиц, осуществивших молекулярный обмен, к общему числу столкновений, было предложено более точное выражение для коэффициента конденсации $\alpha = 1 - (\alpha_r + \alpha_{ex})$. Авторы показывают, что для таких жидкостей как вода и органические соединения эффект молекулярного обмена становится исключительно важным по мере приближения к критической точке.

В статье [56] посредством прямого численного моделирования методом молекулярной динамики рассматривались процессы при следующих допущениях: 1) испарение – конденсация гомогенной жидкости в состоянии равновесия жидкость-пар; 2) испарение – конденсация гомогенной жидкости

в неравновесных условиях; 3) испарение – конденсация жидкой смеси. Авторы выделяют четыре типа поведения молекулы пара около межфазной поверхности: испарение, отражение, конденсация и учитывают молекулярный обмен. Коэффициент конденсации определялся традиционно как отношение потока массы сконденсировавшихся молекул к общему потоку массы молекул, поступающих на поверхность.

Выражение для плотности потока пара в рамках молекулярно-кинетической теории имеет вид [57]

$$j_z = \int_{-\infty}^{\infty} m_0 v_z f d\vec{v},$$

где индекс z означает проекцию, нормальную к поверхности, m_0 – масса одной частицы. С учетом разницы между f , f_r и f_e интегрирование искомой величины дает

$$j_z = \frac{2\alpha}{2-\alpha} \left(\frac{P_s(T_l)}{\sqrt{2\pi RT_l}} - \frac{P_v}{\sqrt{2\pi RT_v}} \right). \quad (1.10)$$

Здесь индексы s , l , v означают насыщение (saturation), жидкость (liquid) и пар (vapor), соответственно. Если в формуле (1.10) выразить P_s и P_v через концентрации паров и температуры, то получаем математически корневую зависимость потока от температуры жидкости.

Как будет видно ниже, по причине того, что поток (1.10) учитывает отраженные частицы, эта формула по большому счету не годится для вычисления прироста массы конденсирующегося кремния в ходе пропитки пористого материала. Иными словами, в дальнейшем для моделирования парофазного метода силицирования будет использоваться так называемая ММ-модель, в которой прирост массы будет описываться несколько видоизмененным феноменологическим законом.

1.2.4. Аналогия с влагонасыщением твердых материалов

Удивительно, но похожая идеология имеет место в строительстве при описании процессов насыщения парами воды твердых пористых материалов [58]. Такие строительные материалы как кирпич, газо- и пенобетон, деревянный брус и т.д. обладают определенной открытой пористостью, иными словами, эти материалы не обеспечивают по-настоящему полной герметичности помещений. Наличие проницаемости приводит к тому, что эти материалы обладают хоть и низкой, но, тем не менее, ненулевой пропускной способностью для воздуха, который может просачиваться сквозь поры. Но самое главное и неприятное для строительных материалов заключается в том, что помимо газов с чрезвычайно низкой температурой конденсации (азот, кислород, углекислый газ), которые медленно фильтруются через пористый материал, в этом процессе участвуют пары воды, точка конденсации которых лежит в интервале окружающих нас температур. А именно, происходит переход от уличных температур (часто отрицательных) до комнатных. Вне зависимости от степени насыщенности паров газ проникает вглубь материала. Когда температура и концентрация водяных паров внутри материала соответствуют точке конденсации, то происходит осаждение воды на внутренних стенках пор, что крайне негативно сказывается на прочностных характеристиках и долговечности материала. Более того, колебания температуры часто приводят к тому, что вода в порах не просто осаждается, она еще и замерзает. Очевидно, что локальное расширение кристалликов льда в порах еще более усугубляет ситуацию по быстрому разрушению строительного материала.

В отличие от довольно специфической проблемы теоретического описания процесса парожидкофазного силицирования углеродного волокна математическое моделирование влагонасыщения пористых строительных материалов довольно интенсивно осуществляется уже в течение многих лет [59-62]. Несмотря на актуальность этого вопроса для строительной

индустрии и наличие разнообразных простых инженерных расчетов, основанных на весьма грубых физических предположениях, в литературе имеется не так много описаний серьезных дорогостоящих экспериментальных исследований процесса влагонасыщения, как можно было бы ожидать [63-65]. В первую очередь упомянутые эксперименты были направлены на определение коэффициентов диффузии для различных материалов, значения которых крайне важны для численного моделирования. Большое разнообразие объектов исследования потребовало проведения многолетних систематических измерений величины этих коэффициентов и других сопутствующих материальных параметров пористых сред. На сегодняшний день эта проблема до конца так и не преодолена. Более того, появление новых материалов, технологий строительства и требований к конструкционным материалам лишь добавило вопросов физикам-экспериментаторам.

В работах [66, 67] проведено прямое численное моделирование процесса влагонасыщения пористой среды, в которой в качестве основной расчетной характеристики выступало распределение жидкой фазы в объеме пористой среды. Применительно к задачам силицирования пористых углеродных матриц аналогом является распределение иммобильного кремния в образце. Правда, в физико-математической модели [66, 67] в качестве термодинамических сил, определяющих перенос жидкой и газообразной фаз, выступают градиенты влагонасыщенности и температуры, а основными механизмами переноса являются диффузия газовой и жидкой фаз. Обратное влияние влагонасыщения на проницаемость среды в этих работах не рассматривается по объективным причинам.

Единственная известная автору диссертации попытка численного моделирования процесса силицирования углеродных матриц была предпринята в публикациях [68, 69]. В работе [68] процесс получения УУКМ представлен весьма сжато и имеет явно модельный характер: друг напротив

друга располагаются поверхность расплава кремния и плоская углеродная заготовка, которая изготовлена из пористого материала. В качестве основы используется математическая модель, которая, по словам авторов, представляет собой систему *алгебраических* уравнений, описывающую массоперенос газообразного кремния посредством диффузии и конвекции. Были выделены основные стадии процесса, проведено численное моделирование всех его этапов, и в первом приближении описана реализация силицирования в зависимости от динамики увеличения толщины слоя SiC. Показано, что в процессе парофазного силицирования углеродных заготовок можно выделить две основные стадии: собственно, парофазную и парожидкофазную. Было установлено, что поток кремния при силицировании ограничивается массопереносом через несущую газовую фазу. По результатам предложенной модели были сделаны выводы, что для повышения эффективности процесса силицирования необходимо выполнение определенных условий, которые должны способствовать уменьшению сопротивления массопереносу в газовой фазе. А именно, по утверждению авторов для модернизации технологии силицирования необходимо либо уменьшать давление в системе, либо сокращать расстояние между тиглями и силицируемым изделием. Однако, как показывают эксперименты, на самом деле данные выводы не совсем корректны, т.е. они не подтверждаются опытом.

В работе [69] представлены результаты численного моделирования процесса силицирования на основе двумерной модели, описывающей заполнение пор путем фильтрации газообразных прекурсоров, их термохимического разложения и осаждения в порах каркаса матричного материала. Данная модель учитывает основные физико-химические процессы и явления: реальную физическую структуру пористой среды, особенности сопряженного тепло-массопереноса в пористых средах, кинетику химических реакций осаждения, эволюцию пористой структуры среды в результате

уплотнения заготовки за счет осаждения материала. Показано, что при низких и средних температурах могут возникать условия, при которых процесс прибавки массы развивается постепенно и заготовка может быть полностью уплотнена без остаточной пористости выше предела перколяции. Но при более высоких температурах не удастся полностью уплотнить преформу в силу того, что в этом случае значимой становится скорость разложения вещества и возникает существенный концентрационный градиент вдоль преформы. В этом случае полное уплотнение заготовки достигается за счет значительного увеличения длительности процесса. Однако, в этих работах отсутствует учет главной особенности рассматриваемых процессов, которая особенно ярко проявляется в виде зависимости скорости силицирования от локальных физических условий в разных точках пористой среды при обработке крупногабаритных изделий.

Иными словами, прямое численное моделирование процесса высокотемпературного силицирования композитных углеродных материалов или описание их насыщения другими теоретическими методами фактически отсутствует в литературе, несмотря на крайнюю востребованность. Таким образом, в данной диссертации делается попытка хотя бы частично восполнить этот пробел.

Глава 2. Парожидкофазный метод объемного силицирования пористой среды

2.1. Постановка задачи и вывод основных уравнений

Рассмотрим пористую среду с регулярной трехмерной структурой. Пористые углеродные волоконные матрицы искусственного происхождения, используемые при производстве высокотемпературных композитных материалов, с хорошей точностью удовлетворяют этому требованию [70]. Пусть для простоты материал характеризуется только открытой пористостью (рисунок 2.1). Предположение об отсутствии закрытых пор также неплохо согласуется с реальной структурой используемого углеродного волокна, и даже является одним из необходимых свойств при его производстве.

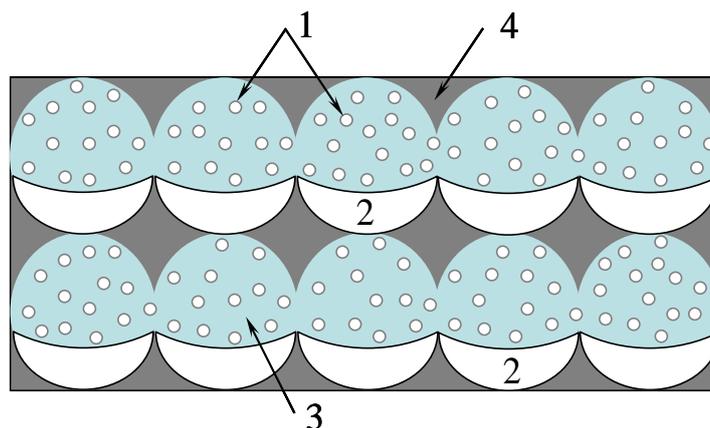


Рисунок 2.1. Выделенный объем пористой среды; 1 – мобильные частицы, 2 – иммобильный компонент, 3 – несущий газ (сплошная среда), 4 – твердый скелет пористой среды

Произведем строгий вывод базовых уравнений, следуя авторским работам [13, 14], [19-21]. Пусть V_m , V_i – объемы, занимаемые частицами в мобильном и иммобильном состояниях соответственно. В дополнение введем следующие обозначения: V_f и V_p для объемов несущей жидкости в материале и всего порового пространства в начальный момент времени. Таким образом, имеем два важных равенства:

$$V_p = V_m + V_i + V_f, \quad V = V_m + V_i + V_f + V_s, \quad (2.1)$$

где V_s – объем твердого скелета, V – полный объем образца. Далее поделим первое равенство из (2.1) на V :

$$\frac{V_p}{V} = \frac{V_m}{V} + \frac{V_i}{V} + \frac{V_f}{V}. \quad (2.2)$$

В левой части по определению возникает начальная пористость среды ϕ_0 . В правой части равенства первое и третье слагаемые дают значение пористости в текущий момент времени при условии, что часть объема пор теперь занята иммобильным компонентом:

$$\phi = \frac{V_m + V_f}{V}. \quad (2.3)$$

Оставшийся член можно интерпретировать как концентрацию примеси в иммобильном состоянии:

$$\phi_i = V_i/V. \quad (2.4)$$

В результате приходим к первому уравнению, связывающему пористость и концентрацию иммобильного компонента в каждый момент времени:

$$\phi = \phi_0 - \phi_i. \quad (2.5)$$

Очевидно, что при таком определении концентрация иммобильного компонента (2.4) может меняться в пределах от нуля до ϕ_0 .

Концентрацию частиц в мобильном состоянии логично определить через объем, занимаемый жидкостью. Это позволит оперировать одной и той же концентрацией как на входе, так и в объеме пористой среды:

$$c_m = \frac{V_m}{V_m + V_f}. \quad (2.6)$$

Согласно (2.6) мобильная концентрация может меняться в пределах от нуля до единицы.

Далее воспользуемся законом сохранения массы для рассматриваемых частиц. Соответствующее уравнение непрерывности записывается следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varphi_i + \rho\phi c_m) = - \operatorname{div}(\rho c_m \vec{v}) \quad (2.7)$$

где \vec{v} – скорость фильтрации (убыль массы из объема V определяется фильтрационным потоком мобильного компонента через границу рассматриваемой области). В предельном случае, когда скорость фильтрационного движения равна нулю:

$$\varphi_i + \phi c_m = \text{const};$$

плотность ρ не зависит от того, в мобильном или иммобильном состоянии находятся частицы, и является постоянной величиной. Константу в правой части равенства легко определить. Она равна $(V_i + V_m)/V$ и эквивалентна закону сохранения объема всех частиц.

Сокращая в уравнении (2.7) на плотность, приходим к уравнению:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varphi_i + \phi c_m) = - \operatorname{div}(c_m \vec{v}). \quad (2.8)$$

Несущую жидкость будем считать несжимаемой, даже если это будет газовая среда. Абсолютно все режимы силицирования с высокой степенью достоверности проходят в стационарных условиях. Так что нет никаких физических предпосылок для изменения плотности несущей среды.

Исходное уравнение непрерывности для несущей среды имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho_f V_f}{V} \right) = - \operatorname{div} \left(\frac{\rho_f V_f}{V_f + V_m} \vec{v} \right). \quad (2.9)$$

Плотность потока в правой части вычисляется через подвижную долю объема в массиве пористой среды. Сделаем тождественные преобразования и выразим относительный объем жидкости через более удобные величины:

$$\frac{V_f}{V} = \frac{V_f (V_f + V_m)}{V (V_f + V_m)} = \phi \frac{V_f}{(V_f + V_m)} = \phi \frac{V_f + V_m - V_m}{(V_f + V_m)} = \phi (1 - c_m).$$

В результате уравнение непрерывности (2.9) для несущей среды будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi(1 - c_m) = -\operatorname{div}[(1 - c_m)\vec{v}]. \quad (2.10)$$

Складывая (2.8) и (2.10) приходим к уравнению:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi + \varphi_i) = -\operatorname{div}\vec{v}.$$

В то же время согласно (2.5) справедливо следующее равенство:

$$\phi + \varphi_i = \phi_0.$$

Поэтому для скорости фильтрации имеет место уравнение несжимаемости

$$\operatorname{div}\vec{v} = 0. \quad (2.11)$$

Соотношения (2.8), (2.10) и (2.11) не являются избыточными, т.к. уравнение (2.11) представляет собой логическое следствие наличия еще одного независимого интеграла.

Кинетическое уравнение, определяющее изменение объема, занимаемого иммобильным компонентом, определяется природой сорбционных процессов. В данной главе оседание атомов газообразного кремния на внутренних стенках пор происходит путем конденсации. Для описания этого процесса возьмем так называемую изотерму Ленгмюра [71], расширив ее дополнительным слагаемым, учитывающим обратный процесс испарения:

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = \alpha [c_m(q_0 - \varphi_i) - K_d(q_0 - \varphi_i)\varphi_i], \quad (2.12)$$

где α – параметр межфазного обмена, K_d – коэффициент распределения примеси, q_0 – концентрация насыщения. Очевидно, в рамках введенных определений, этот параметр не может превышать ϕ_0 , но в общем случае может отличаться от начальной пористости, когда закупорка каналов происходит не полностью. Если в начальный момент времени в порах присутствует только мобильная примесь ($\varphi_i = 0$, $c_m \neq 0$), в системе имеет место только конденсация. Согласно (2.12) при достижении значения, соответствующего насыщению, φ_i перестает меняться с течением времени.

Замыкает законы сохранения уравнение Дарси [72, 73], которое связывает скорость фильтрации с градиентом давления:

$$\vec{v} = -\frac{\kappa}{\eta} \nabla p. \quad (2.13)$$

Здесь η – динамическая вязкость, κ – проницаемость среды, p – поле давления. Знак минус указывает, что скорость направлена, противоположно градиенту давления, т.е. в сторону уменьшения давления.

При заполнении пор частицами проницаемость меняется, так как она является функцией пористости. Для сред, имеющих регулярную последовательность пор с простейшей конфигурацией, подобная зависимость зачастую может быть вычислена аналитически. Одной из таких формул является так называемая зависимость Козени – Кармана [72, 73]:

$$\kappa = \frac{\kappa_0 \phi^3}{(1 - \phi)^2}, \quad (2.14)$$

где κ_0 – по определению константа Козени – Кармана. Из этой формулы следует, что при $\phi \rightarrow 0$ проницаемость тоже стремится к нулю.

Далее остается добавить диффузию и учесть возможное действие силы тяжести. Как известно, $-\nabla p$ – это сила, действующая на элемент жидкости единичного объема. Добавим к градиенту давления силу тяжести, которая также оказывает определенное влияние на движение флюида. В этом случае скорость фильтрации (2.13) предстает в виде:

$$\vec{v} = -\frac{\kappa}{\eta} (\nabla p + \rho g \vec{\gamma}). \quad (2.15)$$

Здесь $\vec{\gamma}$ – единичный вектор, направленный вертикально вверх. Учтем возможность изменения плотности жидкости за счет изменения концентрации частиц, что характерно для примесей, плотность которых сильно отличается от плотности несущего флюида. Малые отклонения плотности от некоторого среднего значения приводят в первом порядке точности к следующему разложению:

$$\rho = \rho_0(1 + \beta c_m + \dots).$$

Очевидно, что вариации плотности несущей жидкости определяются изменениями концентрации мобильного компонента. В этой формуле присутствует параметр β , который представляет собой коэффициент концентрационного изменения плотности. Он положителен для тяжелой примеси.

Приведем в (2.15) слагаемое нулевого порядка точности $\rho_0 g \vec{\gamma}$ к градиентному виду и объединим его с градиентом давления. В результате гидростатическое давление в законе Дарси исчезает и в формуле остается только добавка к нему P . Окончательно закон Дарси в более общем виде с учетом концентрационно-конвективного слагаемого принимает следующую форму:

$$\vec{v} = -\frac{\kappa}{\eta} (\nabla P + \rho_0 \beta g c_m \vec{\gamma}). \quad (2.16)$$

Вернемся теперь к обсуждению уравнения непрерывности (2.8). В случае достаточно крупных частиц, с которыми иногда приходится иметь дело, например, в нефтедобыче, это уравнение вполне корректно описывает их массоперенос в пористой среде. В рассматриваемом технологическом процессе при пропитке композитного материала в роли несущего флюида выступает аргон, а в качестве примеси используются атомы газообразного кремния. Силицирование пористого материала проходит при высоких температурах – коэффициент диффузии в этом случае экстремально велик и, следовательно, пренебрегать диффузией нельзя [74]. В подавляющем большинстве работ по тепловой и концентрационной конвекции диффузия в теоретических моделях учитывается наравне с седиментацией [75], и она проявляется в виде определенных эффектов в самых неожиданных ситуациях. С учетом условия несжимаемости (2.11) уравнение (2.8) записывается в форме:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi c_m) = -(\bar{v}\nabla)c_m - \frac{\partial\varphi_i}{\partial t}. \quad (2.17)$$

В правой части помимо конвективного механизма переноса и убыли мобильного компонента за счет перехода примеси в иммобильное состояние необходимо добавить слагаемое, описывающее диффузионный транспорт:

$$- \operatorname{div}(\phi \vec{j}_d).$$

Здесь \vec{j}_d – плотность диффузионного потока мобильного компонента.

Величина плотности потока выражается законом Фика:

$$\vec{j}_d = -D\nabla c_m.$$

Здесь D – коэффициент диффузии. Таким образом, обобщение (2.8) на случай действия в системе диффузии приводит к уравнению:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi c_m) = -(\bar{v}\nabla)c_m - \frac{\partial\varphi_i}{\partial t} + \operatorname{div}(\phi D\nabla c_m). \quad (2.18)$$

Учитывая постоянство коэффициента диффузии, окончательно приходим к следующей замкнутой системе уравнений:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi c_m) = -(\bar{v}\nabla)c_m - \frac{\partial\varphi_i}{\partial t} + D\operatorname{div}(\phi\nabla c_m), \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial\varphi_i}{\partial t} = \alpha [c_m(q_0 - \varphi_i) - K_d(q_0 - \varphi_i)\varphi_i], \quad (2.20)$$

$$\bar{v} = -\frac{\kappa}{\eta}(\nabla P + \rho_0\beta g c_m \vec{\gamma}), \quad \operatorname{div}\bar{v} = 0, \quad (2.21)$$

$$\kappa = \frac{\kappa_0\phi^3}{(1-\phi)^2}, \quad \phi = \phi_0 - \varphi_i. \quad (2.22)$$

Рассмотрим для начала простейший, но крайне важный для приложений случай, для которого характерно отсутствие прокачки. Скорость фильтрации равна нулю, если пористая среда находится в изобарических условиях. Это означает, что уравнения (2.21) удовлетворяются тождественно. С физической точки зрения подобная ситуация при наличии конденсационных процессов

отвечает чисто диффузионной пропитке материала. Этот процесс описывается следующей нелинейной эволюционной задачей:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi c_m) = -\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} + D \operatorname{div}(\phi \nabla c_m), \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = \alpha [c_m (q_0 - \varphi_i) - K_d (q_0 - \varphi_i) \varphi_i], \quad (2.24)$$

$$\kappa = \frac{\kappa_0 \phi^3}{(1 - \phi)^2}, \quad \phi = \phi_0 - \varphi_i. \quad (2.25)$$

Система уравнений (2.23) – (2.25) допускает решение в предельном случае, отвечающем равновесию $\varphi_i = \operatorname{const}_1$, когда:

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = 0, \quad c_m = K_d \varphi_i = \operatorname{const}_2. \quad (2.26)$$

Таким образом, коэффициент распределения примеси K_d определяет соотношение мобильного и иммобильного компонентов в состоянии термодинамического равновесия, т.е. в отсутствие фазового перехода. Из алгебраических уравнений (2.25) сразу следует, что пористость и проницаемость являются константами, а (2.23) удовлетворяется тождественно.

При описании процесса пропитки (в отсутствие равновесия) необходимо использовать все уравнения (2.23) – (2.25). В этом случае эволюционная задача разрешается численно в три этапа. Сначала по старым значениям φ_i и c_m из (2.24) на новом шаге по времени находится концентрация иммобильного компонента φ_i . Затем с помощью (2.25) на новом шаге по времени вычисляется пористость ϕ . В последнюю очередь решается уравнение (2.23), в результате чего на новом временном шаге находится распределение концентрации мобильного компонента c_m .

Изучим процесс высокотемпературной диффузионной пропитки на примере простейшей геометрии (рисунок 2.2).

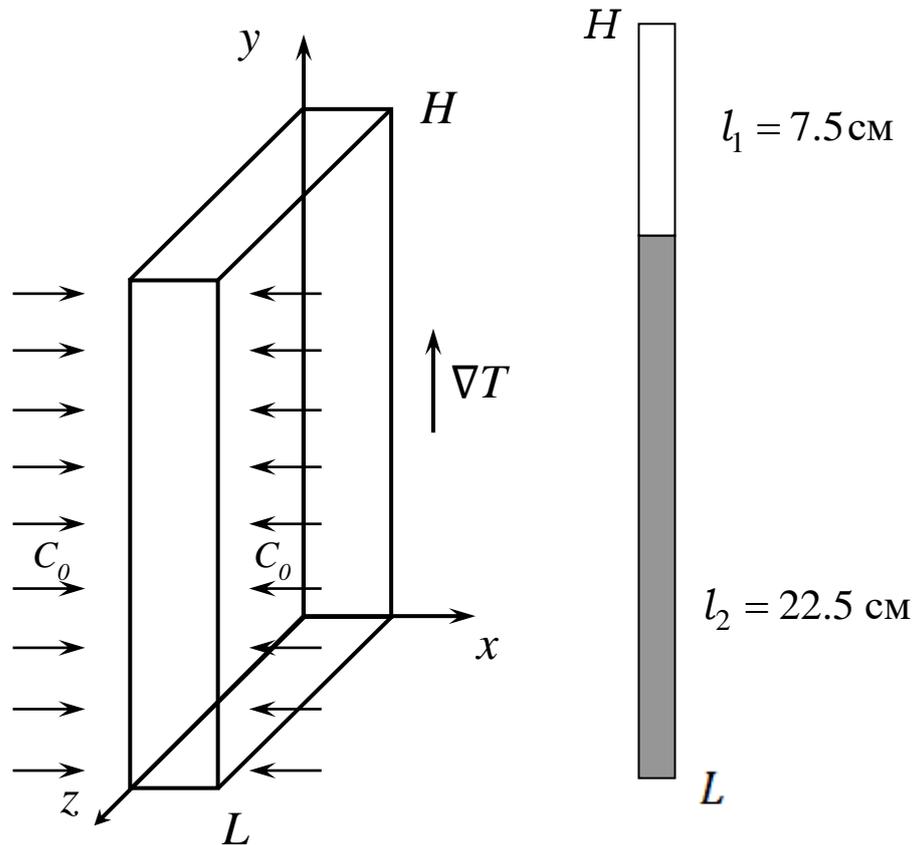


Рисунок 2.2. Двумерная геометрия процесса насыщения

Пусть имеется плоский вертикальный слой пористого материала, вдоль которого поддерживается постоянный градиент температуры. Слой помещается в разреженную бинарную газообразную среду. Один из ее компонентов способен конденсироваться при температуре ниже критической, в то время как второй компонент играет роль несущей среды. Пусть для определенности критическая температура T_c , отвечающая точке конденсации, соответствует координате, равной $3/4$ высоты слоя. Градиент температуры направлен вдоль слоя вверх, следовательно, конденсационные процессы должны происходить только в его нижней части. Иными словами, ожидается постепенная диффузионная пропитка материала в той части слоя, которая поддерживается при температуре ниже критической. Математически это означает определенную зависимость коэффициентов испарения и конденсации от температуры. Аппроксимируем эти зависимости феноменологическими корневыми законами:

$$a \equiv \alpha = A\sqrt{T_c - T} \quad T_c > T, \quad b \equiv \alpha K_d = B\sqrt{T - T_c} \quad (T_c < T). \quad (2.27)$$

Графически эти функции представлены на рисунке 2.3. Амплитуды A и B могут отличаться друг от друга, т.к. отвечают за скорость нарастания рассматриваемых процессов по мере удаления от критической температуры. Как видно из рисунка 2.3, при температуре ниже критической испарение прекращается, происходит только конденсация паров. В свою очередь, при $T > T_c$ конденсация останавливается и имеет место только испарение.

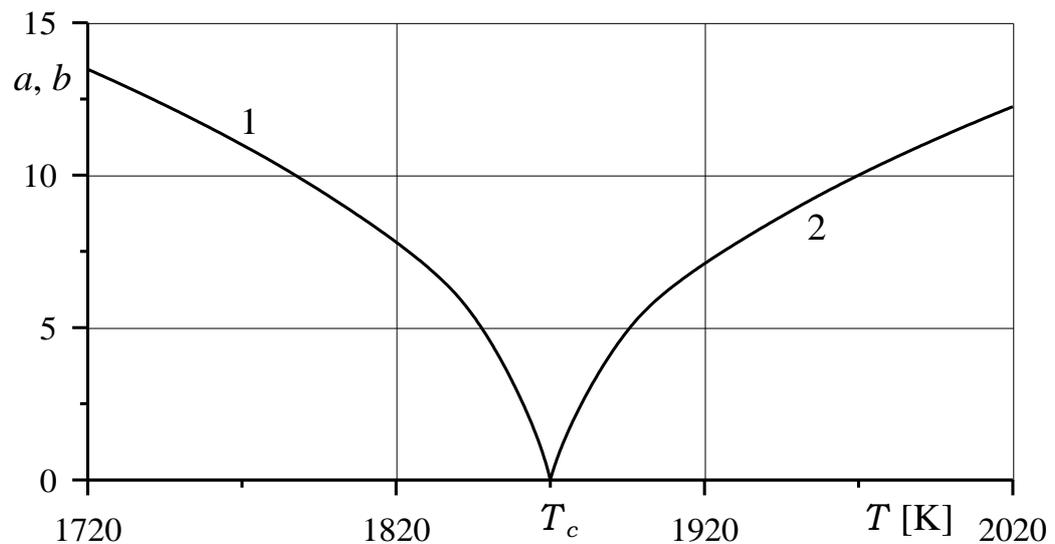


Рисунок 2.3. Коэффициенты испарения и конденсации в зависимости от абсолютной температуры; 1 – конденсация, 2 – испарение

В систему уравнений (2.23) – (2.25) в качестве одного из управляющих параметров задачи входит коэффициент диффузии. Исследуем процесс высокотемпературной диффузионной пропитки в окрестности $1870 \text{ K} \pm 170 \text{ K}$. Очевидно, что адекватный выбор коэффициента диффузии имеет принципиальное значение. Для определенности в качестве несущей среды возьмем аргон с неизбежной небольшой примесью всех компонентов разреженного воздуха. Пусть парциальное давление этой несущей среды составляет 100 Па. В качестве примеси возьмем пары кремния. Как известно кремний плавится и начинает испаряться при температуре $T = 1688 \text{ K}$. Молярные массы воздуха, аргона и кремния соответственно равны $\mu_1 = 29 \text{ г/Моль}$, $\mu_2 = 40 \text{ г/Моль}$, $\mu_3 = 28 \text{ г/Моль}$. Известно, что в окрестности

1990 К давление насыщенных паров кремния составляет порядка 10 Па [76-78] и получается, что оно на порядок меньше давления несущей среды. Как следствие концентрация паров кремния тоже на порядок меньше концентрации молекул смеси аргона и остаточного воздуха. В результате несущий газ будем рассматривать как материнский флюид и как сплошную среду. Тем не менее, обе концентрации малы и данный газ в целом является разреженным, так что для определения коэффициента диффузии атомов кремния можно воспользоваться известной формулой, полученной в рамках молекулярно-кинетической теории [74]:

$$D(p, T) = \frac{1}{3} \langle u \rangle \lambda,$$

где λ – длина свободного пробега атома, $\langle u \rangle$ – наиболее вероятная скорость. Имея в виду уравнение состояния идеального газа:

$$p = nkT,$$

и формулу для средней скорости, получим:

$$D(p, T) = \frac{3}{8} \frac{kT}{\sigma_{12} p} \sqrt{\frac{\pi kT}{2\mu_{12}}} = \frac{3}{8} \frac{(kT)^{3/2}}{d^2 p \sqrt{\pi m_0}}. \quad (2.28)$$

Здесь σ_{12} – эффективное сечение рассеяния для двух частиц, μ_{12} – приведенная масса. Для двух примерно одинаковых по массе и размерам частиц имеем $\sigma_{12} = \pi d^2$, $\mu_{12} = m_0$. Масса одного атома кремния равна $m_0 = M/Na = 0.028 \text{ кг/Моль} / 6.02 \cdot 10^{23} \text{ 1/Моль} = 4.7 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$. Из табличных данных возьмем диаметр атома кремния $d_{Si} = 0.23 \cdot 10^{-9} \text{ м}$. Подставляя эти данные в формулу (2.28), получаем, что при $T = 1770 \text{ К}$, $p = 110 \text{ Па}$ коэффициент диффузии приблизительно равен $D \sim 0.695 \text{ м}^2/\text{с}$. Причиной столь большого значения коэффициента диффузии является чрезвычайно высокая температура и сильная разреженность газа, которая фактически по классификации соответствует среднему вакууму [79].

Оценим значение мобильной концентрации на входе в пористую среду, исходя из предположения, что пары кремния находятся в состоянии близком

к насыщенному. Действительно, в опытах внутри реторты расплавленный кремний в тиглях всегда присутствует в избытке. Тогда, согласно определению (2.6) имеем следующее значение объемной концентрации:

$$c_m = \frac{V_m}{V} = \frac{d_{Si}^3 N}{V} = n d_{Si}^3 = \frac{d_{Si}^3 p}{kT} = 4.7 \cdot 10^{-9}. \quad (2.29)$$

Здесь N – число частиц, n – их концентрация. Столь малое значение объемной концентрации мобильного компонента связано с тем, что объем атомов кремния действительно невелик по сравнению с объемом, который занимает весь газ.

Дополним систему уравнений (2.23) – (2.25), (2.27) описывающую диффузионную пропитку граничными условиями, которые представляют собой постоянное значение концентрации на входе со стороны широких граней и постоянное линейное распределение температуры вдоль заготовки:

$$c_m|_{x=0,L} = c_0, \quad \partial_y c_m|_{y=0,H} = 0,$$

$$T_{y=0} = T_1 = 1700 \text{ К}, \quad T_{y=H} = T_2 = 1800 \text{ К}, \quad T = \frac{T_2 - T_1}{H} y + T_1.$$

Подобное распределение температуры на границах слоя моделирует наличие так называемой тепловой шапки в реторте. На торцах имеет место условие отсутствия массопотока.

2.2. Метод решения нелинейной задачи

Система дифференциальных уравнений в частных производных (2.23) – (2.25), (2.27) решалась численно методом конечных разностей с использованием явной схемы первого порядка точности по времени и второго порядка по пространству [79]. Устойчивость схемы определяется выполнением условия Куранта – Фридрихса – Леви [81-83]. Задача решалась в двумерной постановке с учетом однородности системы по координате z . Авторский вычислительный код был реализован на языке программирования FORTRAN – 90.

В качестве начального выбиралось состояние, когда заготовка является пустой. Это подразумевает равенство нулю значений концентраций мобильного и иммобильного компонентов: $c_m = \varphi_i = 0$. Начальное значение пористости принималось равным $\phi_0 = 0.3$. В расчетах использовалась численная сетка с количеством узлов 25:351 по координатам x и y , соответственно. Моделируемый временной интервал составлял 10 секунд реального времени.

Расчеты были выполнены для следующих значений управляющих параметров:

$$L = 0.01 \text{ м}, H = 0.3 \text{ м}, A = 4500 \text{ с}^{-1}\text{К}^{-1/2}, B = 310 \text{ с}^{-1}\text{К}^{-1/2}, \\ c_0 = 4.7 \cdot 10^{-9}, T_1 = 1700 \text{ К}, T_2 = 1800 \text{ К}, T_c = 1775 \text{ К}.$$

Толщина слоя, от которой в первую очередь зависит время насыщения, максимально приближена к характерным значениям, для которых имеет место реальный технологический процесс.

Наиболее дискуссионными при задании констант в ходе расчета являются значения параметров A и B , т.к. именно они определяют привес изделия. Поэтому их значения были подобраны таким образом, чтобы результаты реперных экспериментов согласовались с численными данными. Критическая температура была выбрана так, чтобы она разделяла расчетную область на две части в соотношении 1:3. Как следствие, в верхней части слоя не должно протекать никаких конденсационных процессов, так как температурные условия там отвечают только испарению, а первоначально заготовка предполагается чистой. Конденсационные процессы должны происходить лишь в нижней части заготовки.

2.3. Результаты расчетов диффузионной задачи

Представим результаты численного моделирования для приведенных выше параметров. Для анализа картины силицирования основными являются значения концентраций и пористости. Как можно увидеть из рисунка 2.4,

концентрация мобильного компонента за очень короткое время $t \sim 1$ с выходит на установившийся режим и далее со временем практически не меняется. Главные изменения концентрации мобильного компонента имеют место вдоль слоя и определяются интенсивностью конденсации, т.к. именно этот процесс регулирует переход примеси из мобильной фазы в иммобильную. Столь небольшое время выхода в стационарное состояние является следствием очень интенсивной диффузии, которая определяется двумя факторами: высокой температурой и разреженностью среды.

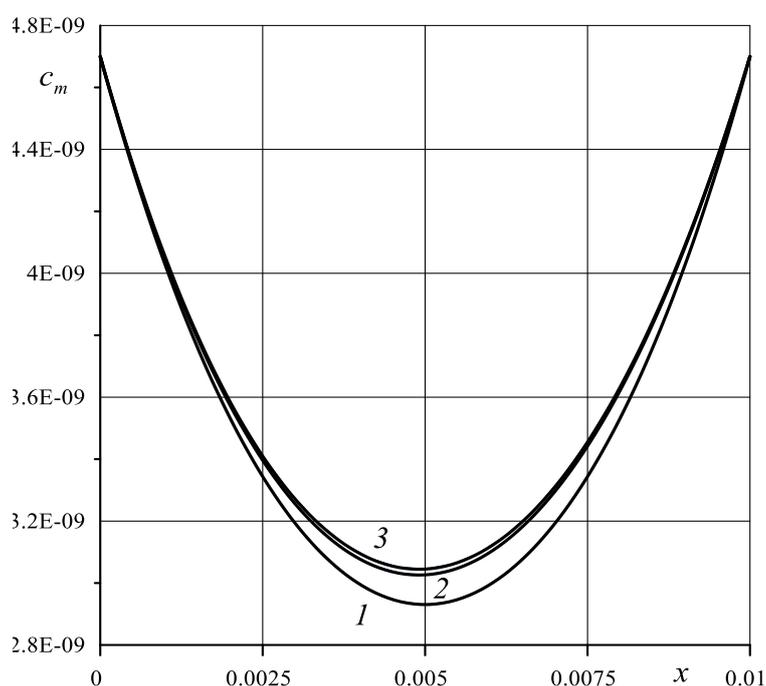


Рисунок 2.4. Распределение мобильной фазы в поперечном сечении для трех моментов времени: 1 – 0.0001 сек, 2 – 1 сек, 3 – 10 сек на срезе 1/4 от общей высоты образца

Профиль распределения концентрации мобильного компонента вдоль оси y в центральном сечении приведен на рисунке 2.5. Можно отметить, что в продольном сечении значение концентрации со временем ведет себя точно также как в поперечном, т.е. происходит быстрый выход на стационарное распределение. В верхней части образца, где отсутствуют условия для конденсации, значение концентрации максимально и равно c_0 . В дополнение

можно отметить, что в других сечениях графики концентрации мобильного компонента в целом аналогичны.

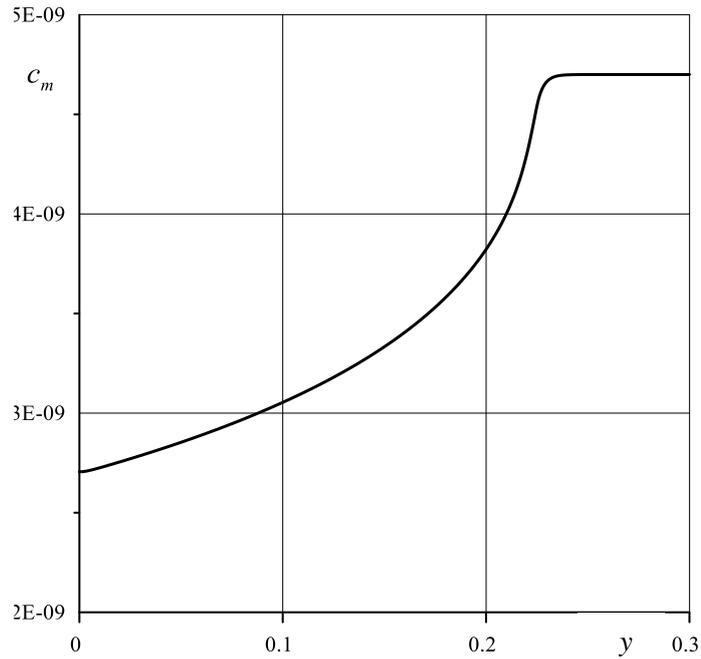


Рисунок 2.5. Зависимость концентрации мобильной фазы от вертикальной координаты в момент времени $t = 10$ сек, вдоль оси симметрии слоя

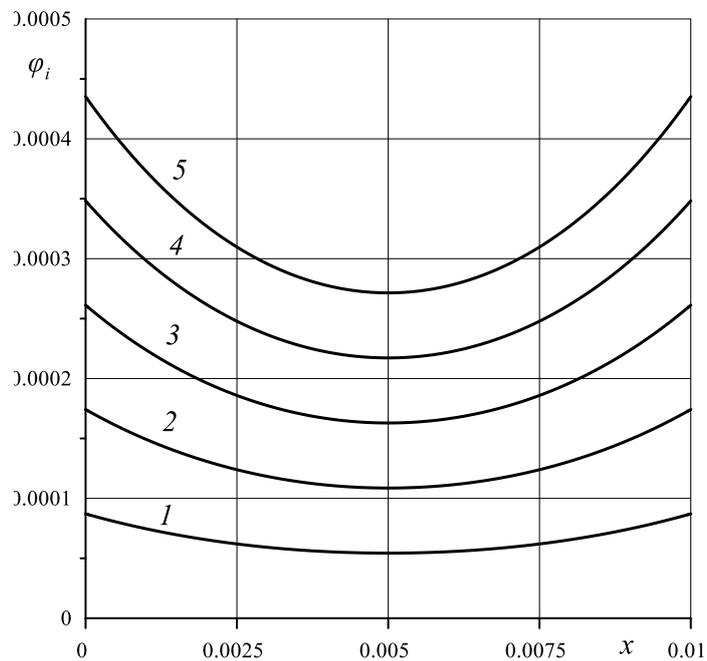


Рисунок 2.6. Распределение концентрации иммобильной фазы вдоль оси x в моменты времени: 1 – 2 сек, 2 – 4 сек, 3 – 6 сек, 4 – 8 сек, 5 – 10 сек на срезе 1/4 от общей высоты образца

На рисунке 2.6 изображено семейство кривых для концентрации иммобильной фазы вдоль поперечной координаты x в разные моменты времени. Результаты численного моделирования показывают, что для φ_i имеет место монотонное увеличение концентрации осевших частиц (кривые 1-5), так что за каждый временной шаг осаждается приблизительно одинаковое количество кремния. При этом стоит отметить, что в поперечном сечении выстраивается примерно параболический, симметричный профиль как для иммобильной, так и мобильной фаз. Этот результат необходимо воспринимать, как прямое следствие однородной диффузионной пропитки с обеих сторон слоя.

На рисунке 2.7 представлено распределение концентрации иммобильного компонента вдоль оси y для разных моментов времени. Видно, что в верхней части образца имеет место “сухая” область, в то время как нижняя часть слоя постепенно насыщаются кремнием. Форма профиля определяется распределением мобильной фазы и температурой.

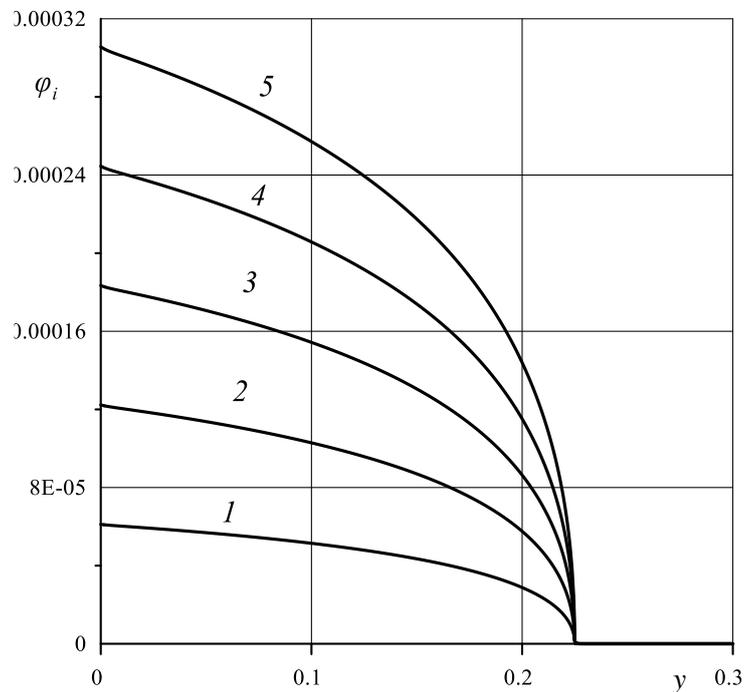


Рисунок 2.7. Зависимость концентрации иммобильной фазы от координаты y через равные промежутки времени: 1 – 2 сек, 2 – 4 сек, 3 – 6 сек, 4 – 8 сек, 5 – 10 сек вдоль оси симметрии слоя

Еще одной актуальной характеристикой для общего восприятия картины насыщения является пористость. Как можно увидеть из рисунков 2.8 и 2.9, максимальное изменение пористости за время равное десяти секундам составляет порядка 0.2 % от начального значения ϕ_0 .

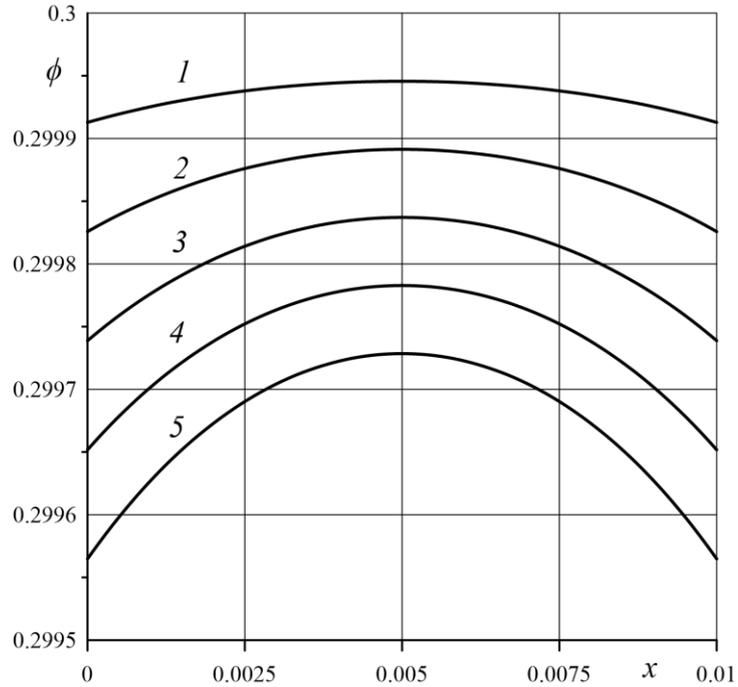


Рисунок 2.8. Распределение пористости вдоль оси x в моменты времени: 1 – 2 сек, 2 – 4 сек, 3 – 6 сек, 4 – 8 сек, 5 – 10 сек на 1/4 от общей высоты образца

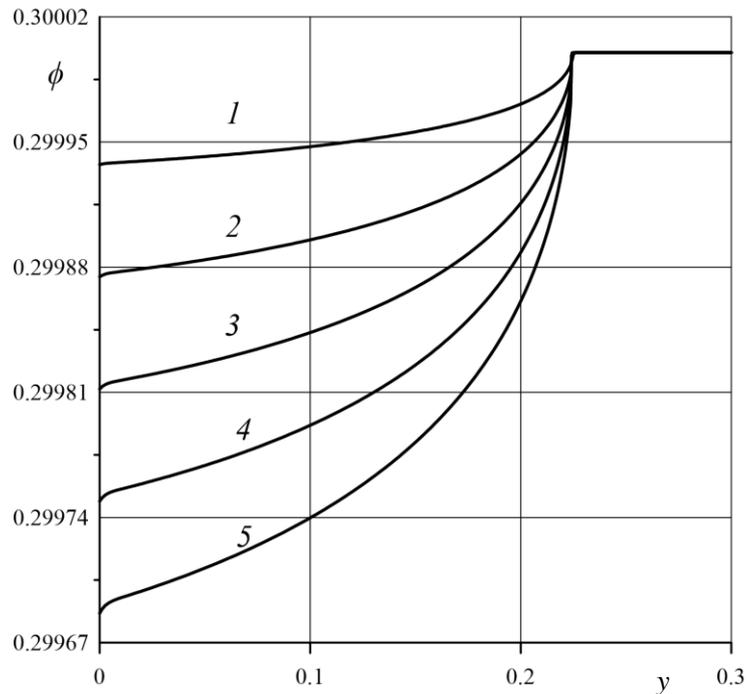


Рисунок 2.9. Продольное распределение пористости вдоль слоя для разных моментов времени: 1 – 2 сек, 2 – 4 сек, 3 – 6 сек, 4 – 8 сек, 5 – 10 сек

Как и полагается, с течением времени пористость монотонно уменьшается. Таким образом, на полное заполнение свободных пор путем высокотемпературного силицирования рассматриваемого образца должно потребоваться порядка 2 часов.

Масса всех осевших частиц на единицу площади сложного по форме изделия, вычисленная из полученного значения концентрации иммобильной фазы, составляет требуемую технологией величину, что согласуется с массой кремния, полученной во время взвешивания крупногабаритного изделия после успешного эксперимента. По результатам расчетов, выполненных с помощью предложенной физико-математической модели, можно сделать вывод, что интенсивность пропитки кремнием полностью определяется распределением температуры на образце. Если температура некоторой области ниже критической, то процесс силицирования идет, и его темпы вполне позволяют реализовать технологический процесс, т.к. требуемое для заполнения пор время удовлетворяет допустимым нормам. В то же время та часть образца, на которой температура превышает критическую, остается со временем “сухой”, что естественно приводит к браку всего изделия.

2.4. Учет слабой прокачки и тепловыделения

Усложним модель, отразив в ней наличие некоторых осложняющих факторов, которые объективно присутствуют в ходе технологического процесса. Во-первых, постоянная работа вакуумных насосов приводит к появлению небольшой прокачки через пористый слой, во-вторых, конденсация кремния сопровождается выделением теплоты, которая должна влиять на распределение температуры внутри образца.

Таким образом, дополним систему уравнений (2.19) – (2.22) уравнением переноса тепла. Ранее неоднородное распределение температуры отвечало только за разграничение областей, где идет конденсация, или имеет место только испарение. Иными словами, зависимость от температуры

присутствовала только в параметрах (2.27), которые отвечали в уравнениях за интенсивность испарения и конденсации. Однако, как показывает практика по производству высокотемпературных композиционных материалов, при газофазной пропитке материнского каркаса в ходе конденсации выделяется определенное количество теплоты, которое приводит к разогреву изделия и существенному изменению температурного поля внутри пористого скелета. Естественным образом условия конденсации где-то нарушаются, и возникают дефекты в виде недостаточно силицированных областей на изготавливаемой детали. На этих участках изделие не пропитывается наполнителем согласно регламенту.

Пропитываемый пористый материал в каждый момент времени состоит из двух главных компонентов: твердого скелета и материнского флюида, которым насыщена пористая среда. В общем случае в ходе фильтрации следует различать температуру твердого каркаса и фильтрационного потока. Особенно важно различать эти температуры в ходе нестационарных фильтрационных процессов и при описании тепловой конвекции в пористой среде [84]. Обозначим температуры флюида и твердого каркаса T_f и T_s соответственно. Для скелета пористого материала имеем уравнение теплопроводности:

$$\rho_s c_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \kappa_s \Delta T_s + Q_s. \quad (2.30)$$

Здесь Q_s – количество теплоты, выделяемое внутренними источниками в единице объема твердого каркаса за единицу времени, κ_s – коэффициент теплопроводности материала пористой среды, ρ_s – его плотность, c_s – теплоемкость. По сути, Q_s – это доля от общего количества теплоты, забираемая твердым скелетом. Для движущегося флюида уравнение переноса тепла имеет вид:

$$\rho_f c_f \left(\frac{\partial T_f}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) T_f \right) = \kappa_f \Delta T_f + Q_f. \quad (2.31)$$

где \vec{v} – поровая скорость, κ_f – коэффициент теплопроводности флюида, ρ_f – его плотность, c_f – теплоемкость при постоянном давлении, Q_f – теплота, выделяющаяся во флюиде (доля от общего количества теплоты, поглощаемая несущей жидкостью).

Объемы, занимаемые флюидом и твердым скелетом, находятся в долевым соотношении ϕ и $1 - \phi$. Если площади в некотором сечении, отвечающие каналам и твердому материалу, находятся в таком же соотношении, то общий поток тепла через поверхность будет делиться в той же пропорции. Поэтому сначала умножим уравнения (2.30), (2.31) соответственно на $1 - \phi$ и ϕ , после чего сложим их:

$$\begin{aligned} (1-\phi)\rho_s c_s \frac{\partial T_s}{\partial t} + \phi\rho_f c_f \left(\frac{\partial T_f}{\partial t} + (\vec{v}\nabla)T_f \right) = \\ = (1-\phi)\kappa_s \Delta T_s + \phi\kappa_f \Delta T_f + (1-\phi)Q_s + \phi Q_f, \end{aligned}$$

В первом предельном случае $\phi \rightarrow 0$ имеет место теплоперенос за счет теплопроводности в сплошном твердом материале, в другом пределе $\phi \rightarrow 1$ получаем конвективный теплоперенос и теплопроводность в жидкости. Можно заметить, что произведение пористости на поровую скорость представляет собой скорость фильтрации:

$$\vec{u} = \phi\vec{v}.$$

Игнорируя быстрые переходные процессы при высокотемпературном насыщении пористой среды газами на больших временах можно пренебречь разницей между температурами флюида и твердого каркаса:

$$T_f = T_s = T.$$

С учетом новых обозначений приходим к уравнению:

$$(\rho c)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_f c_f (\vec{u}\nabla)T = \kappa_{eff} \Delta T + Q, \quad (2.32)$$

где введены следующие переменные:

$$(\rho c)_{eff} = (1-\phi)\rho_s c_s + \phi\rho_f c_f,$$

$$\kappa_{eff} = (1 - \phi)\kappa_s + \phi\kappa_f,$$

$$Q = (1 - \phi)Q_s + \phi Q_f.$$

Окончательно, в рамках однотемпературного приближения приходим к следующему уравнению:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\rho_f c_f}{(\rho c)_{eff}} (\vec{v} \nabla) T = \chi_{eff} \Delta T + \frac{Q}{(\rho c)_{eff}}. \quad (2.33)$$

Конденсация происходит на внутренних стенках пор пропитываемого материала, поэтому для простоты в рамках данного подхода предполагается, что теплота конденсации полностью поглощается только твердым каркасом. Также, для удобства введем безразмерный параметр:

$$\varepsilon = \frac{\rho_f c_f}{(\rho c)_{eff}}.$$

Оценим значения эффективных параметров в уравнении (2.33), предполагая, что $\phi = 0.3$ и используя константы, приведенные в таблице 2.1. Коэффициент теплопроводности газа связан с его макро- и микроскопическими характеристиками выражением [85-87]:

$$\kappa = U n l m_0 C_v,$$

где U – скорость молекул, n – число молекул в единице объема, l – длина свободного пробега молекулы, m_0 – масса молекулы, C_v – теплоёмкость единицы массы при постоянном объеме. Связь κ с коэффициентом вязкости газа выражается формулой:

$$\kappa = \mu C_v \cdot St.$$

Здесь St – число Стантона [88], μ – коэффициент динамической вязкости газа. Опыт показывает, что коэффициент теплопроводности газов слабо зависит от давления, поскольку увеличение числа молекул в единице объема n приводит к пропорциональному уменьшению длины свободного пробега l . Небольшое уменьшение коэффициента теплопроводности при убывании давления вызвано изменением удельной теплоемкости.

Таблица 2.1. Физические свойства несущей среды и пористого материала

Параметр	Несущая среда (аргон)	Воздух	Пористый материал (углерод)
Плотность, кг/м ³ ($T = 1770$ К)	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	1510
Теплоёмкость, Дж/кг/К	520	1260	750
Теплопроводность, Вт/м/К	0.068	0.142	1.59
Температуропроводность, м ² /с	0.45	0.51	$1.4 \cdot 10^{-6}$

$$(\rho c)_{eff} = (1 - \phi) \rho_s c_s + \phi \rho_f c_f = 7.9 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}},$$

$$\kappa_{eff} = (1 - \phi) \kappa_s + \phi \kappa_f = 1.13 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}},$$

$$\varepsilon = \frac{\rho_f c_f}{(\rho c)_{eff}} = 1.91 \cdot 10^{-7}.$$

Таким образом, ввиду малости параметра ε конвективным слагаемым в уравнении теплопереноса можно пренебречь. Следовательно, значения этих материальных параметров можно брать как для твердого каркаса пористой среды.

Вычислим теплоту Q , выделяемую при конденсации. Пористость мала (не более 30 %), поэтому будем считать, что эффективная плотность, как и теплоемкость не сильно отличаются от соответствующих параметров материала твердого каркаса. Как известно, искомое количество теплоты пропорционально массе иммобильного компонента, оседающего на стенках пор. С учетом определения концентрации иммобильного компонента (2.4) количество теплоты, выделяющееся на твердом скелете в единице объема за единицу времени равно:

$$Q = \lambda \rho_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial t}, \quad (2.34)$$

где λ – удельная теплота конденсации (парообразования), ρ_i – плотность иммобильного компонента. Как уже отмечалось, при производстве интересующих нас композитных материалов роль конденсирующегося вещества играет кремний, который переходит из газообразного состояния в жидкое. Плотности углеродного волокна и жидкого кремния не сильно отличаются друг от друга. Применительно к рассматриваемому технологическому процессу плотность расплавленного кремния равна $\rho_i = 2445$ кг/м³, а плотность углеродного волокна составляет $\rho_m = 1510$ кг/м³. Отличие составляет чуть больше, чем в 1.5 раза и в ходе расчетов эту разницу можно было бы игнорировать, но с точки зрения постановки задачи все же важно различать эти величины. В результате приходим к уравнению:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon(\bar{v}\nabla)T = \chi\Delta T + \frac{\lambda_i \rho_i}{(\rho c)_{eff}} \frac{\partial \varphi_i}{\partial t}. \quad (2.35)$$

Для дальнейших расчетов удобно исключить из системы уравнений скорость. Во-первых, в законе Дарси (2.21) отбросим слагаемое, связанное с подъемной силой. В рассматриваемых условиях ее действие пренебрежимо мало. После этого вычислим дивергенцию этого уравнения, принимая во внимание условие несжимаемости для скорости фильтрации и формулу Козени – Кармана для зависимости проницаемости среды от пористости. В результате приходим к следующему уравнению для давления:

$$\frac{3-\phi}{1-\phi} \nabla \phi \cdot \nabla P + \phi \Delta P = 0. \quad (2.36)$$

С точки зрения математики это дифференциальное уравнение в частных производных эллиптического типа [89-91], которое в дальнейшем будет решаться численно стандартными методами. Из закона Дарси следует, что

$$u_x = -\frac{\kappa}{\eta} \frac{\partial P}{\partial x}, \quad u_y = -\frac{\kappa}{\eta} \frac{\partial P}{\partial y}.$$

Итоговая система уравнений, описывающая конденсацию паров кремния в пористом материале с учетом тепловыделения, имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi c_m) = -(\bar{u}\nabla)c_m - \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} + D\text{div}(\phi\nabla c_m), \quad (2.37)$$

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = a(T)c_m(q_0 - \varphi_i) - b(T)(q_0 - \varphi_i)\varphi_i, \quad (2.38)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon(\bar{v}\nabla)T = \chi\Delta T + \frac{\lambda_i \rho_i}{(\rho c)_{eff}} \frac{\partial \varphi_i}{\partial t}, \quad \kappa = \frac{\kappa_0 \phi^3}{(1-\phi)^2}, \quad (2.39)$$

$$\frac{3-\phi}{1-\phi} \nabla \phi \cdot \nabla P + \phi \Delta P = 0, \quad \phi = \phi_0 - \varphi_i. \quad (2.40)$$

Для решения системы уравнений (2.37) – (2.40) требуется определиться со значением динамической вязкости η , от которой тоже зависит скорость движения газа через пористую среду при наложении градиента давления. В роли несущей среды выступает аргон. Как уже упоминалось, его давление составляет порядка 100 Па, в то время как парциальное давление паров кремния в аргоне равно 10 Па. Газ чрезвычайно разрежен, поэтому, как и в случае с коэффициентом диффузии, динамическую вязкость оценим с помощью известной формулы молекулярно-кинетической теории [92]:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \lambda.$$

Подставляя выражения для плотности, средней скорости и длины свободного пробега, получаем:

$$\eta = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{3/2} \frac{(m_0 k T)^{1/2}}{d_{Ar}^2}. \quad (2.41)$$

Масса атома аргона равна $m_0 = M/N_A = 0.04 \text{ кг/Моль} / 6.02 \cdot 10^{23} \text{ 1/Моль} = 6.6 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$ (M – молярная масса аргона). Из табличных данных известно, что диаметр данного атома составляет $d_{Ar} = 1.4 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. В результате при температуре $T = 1770 \text{ К}$ для аргона получаем:

$$\eta = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Теперь, когда внутри слоя имеется выделение тепла, и оно существенным образом влияет на распределение температуры в каждый момент времени, навязывать линейный профиль температуры во всем объеме нельзя. С одной стороны, температура в массиве зависит от количества сконденсировавшегося вещества, а с другой – добавляется конвективный перенос тепла путем продува пористой среды. В результате для корректного решения уравнения переноса тепла (2.39) для искомых полей требуется другая постановка граничных условий. А именно, необходимо наложить дополнительные краевые условия на поля скорости и давления. Таким образом, граничные условия имеют следующий вид:

$$c_m|_{x=0,L} = c_0, \quad \partial_y c_m|_{y=0,H} = 0,$$

$$T_{y=0} = T_1 = 1700 \text{ К}, \quad T_{y=0} = T_2 = 1800 \text{ К}, \quad T_{x=0,L} = \frac{T_2 - T_1}{H} y + T_1,$$

$$P|_{x=0} = P_1 = 100 \text{ Па}, \quad P|_{x=L} = P_2 = 80 \text{ Па}, \quad \partial_y P|_{y=0,H} = 0,$$

$$u_x|_{x=0} = -\frac{\phi \kappa}{\eta} \frac{\partial P}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad u_y|_{y=0,H} = 0.$$

Опишем алгоритм решения задачи в объеме пористого материала. Согласно численной процедуре сначала решается уравнение (2.38). С его помощью по известным полям температуры и концентрации мобильного и иммобильного компонентов на новом шаге по времени находится распределение концентрации иммобильного компонента. Затем, используя второе уравнение в (2.40), вычисляется пористость. Далее на основе данных о пористости из первого уравнения (2.40), находится давление P , после чего решается уравнение (2.39), и на новом шаге по времени вычисляется распределение температуры. Последним используется уравнение (2.37), посредством которого производится расчет поля мобильного компонента. После этого последовательность операций закликивается.

Как уже было упомянуто, наиболее важными характеристиками для анализа являются концентрация иммобильного компонента и пористость. Семейства кривых, характеризующие концентрацию осевшего компонента и пористости с учетом продува и тепловыделения по координатам x и y соответственно, представлены на рисунках. 2.10, 2.11. Результаты численного моделирования показывают, что аналогично случаю диффузионной пропитки в образце происходит монотонный рост концентрации иммобильной фазы. Число осевших частиц увеличивается таким образом, что за каждый временной шаг осаждается примерно одинаковое количество кремния. В поперечном сечении мы видим примерно параболический профиль (рисунок 2.10). Но его симметрия теперь слегка нарушается, что объясняется конкуренцией между диффузией, переносом за счет градиента давления и локальным изменением температуры в слое в результате конденсации.

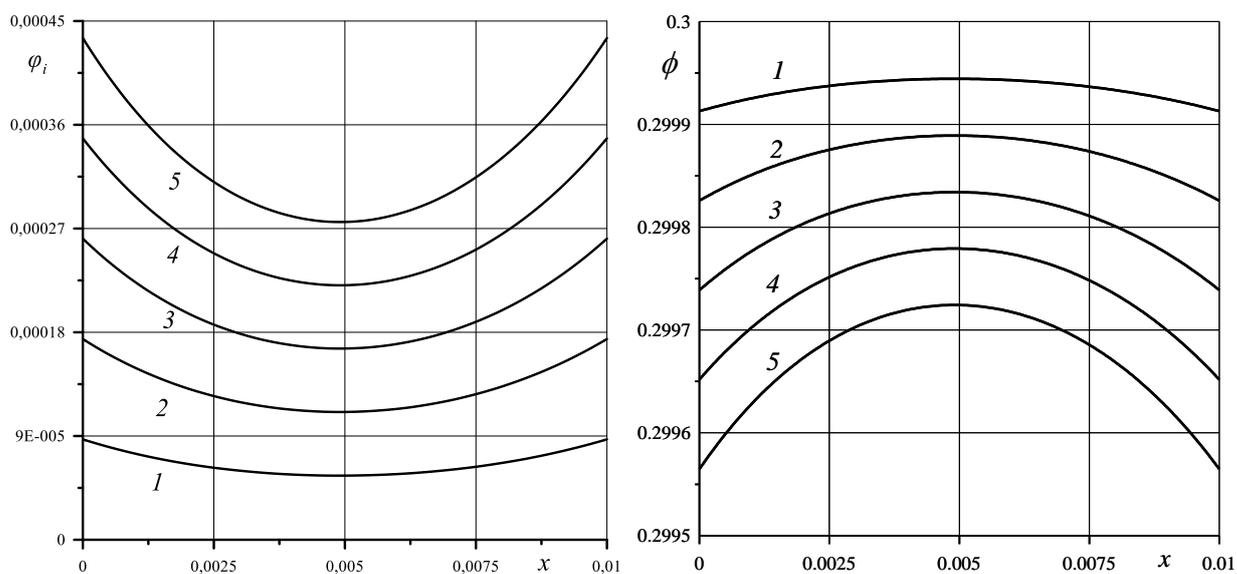


Рисунок 2.10. Распределение концентрации сконденсировавшегося кремния (слева) и пористости (справа) вдоль оси x в разные моменты времени: 1 – 2 сек, 2 – 4 сек, 3 – 6 сек, 4 – 8 сек, 5 – 10 сек

Из рисунке 2.11 видно, что в верхней части образца имеется «сухая» область, а нижняя часть постепенно насыщается кремнием. Форма профиля

концентрации иммобильного компонента определяется распределением концентрации мобильной фазы и температурой.

Продольное распределение пористости синхронизировано с концентрацией иммобильной примеси. Максимальное изменение пористости за время 10 сек, как и в случае диффузионной пропитки, составляет порядка 0.2 % от начального значения. Таким образом, для полного насыщения открытых пор должно пройти около 2 часов. Данный результат неплохо согласуется со временем пропитки в ходе технологического процесса. Если оценить количество осевших частиц на единицу площади изделия по расчетному значению концентрации иммобильного компонента, то окажется, что по порядку величины ее масса приблизительно равна значению, которое хорошо согласуется с массой кремния, полученной при взвешивании крупногабаритного образца в ходе успешных экспериментов.

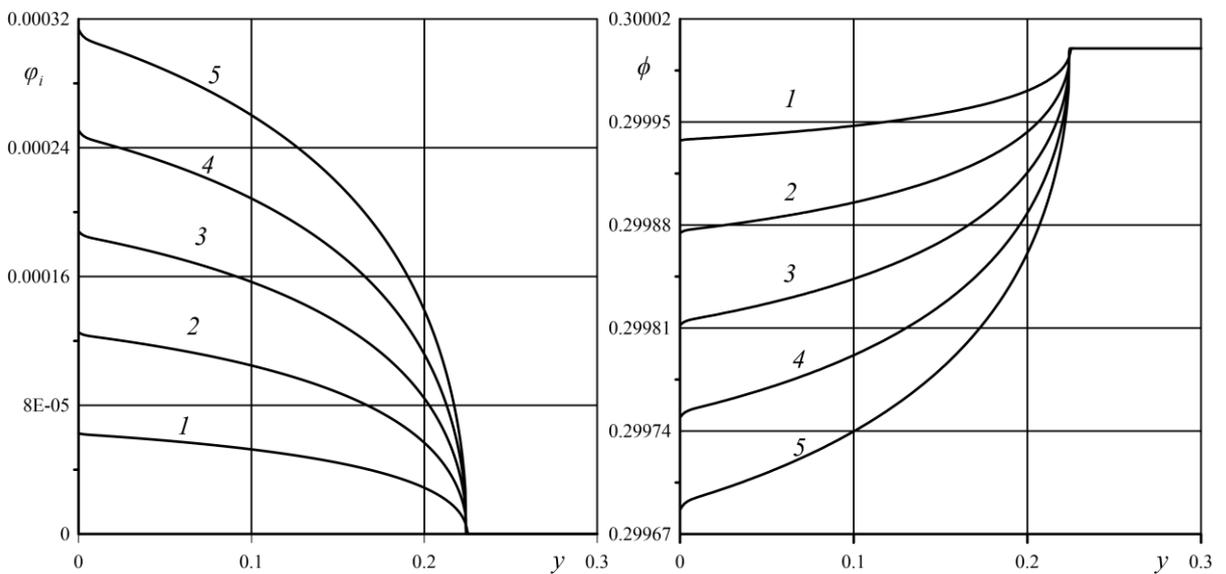


Рисунок 2.11. Распределение концентрации иммобильного компонента (слева) и пористости (справа) вдоль продольной координаты в разные моменты времени: 1 – 2 сек, 2 – 4 сек, 3 – 6 сек, 4 – 8 сек, 5 – 10 сек

На рисунке 2.12 изображено распределение температуры вдоль поперечной слою оси x в разные моменты времени. После десяти секунд численного эксперимента температура в центре повышается примерно на 2

градуса вследствие конденсации. Но видимый рост температуры в середине слоя не меняет принципиально процесс его пропитки, если имеется возможность поддерживать изотермические условия на внешних границах. В то же время, стоит учитывать, что рост температуры приводит к изменению коэффициента диффузии (2.28), а также параметров конденсации и испарения.

Также подчеркнём сходство в поведении давления и изменения концентрации мобильной фазы. Как видно из рисунка 2.13, концентрация мобильного компонента и давление за очень короткое время стремятся к стационарному состоянию. После быстрого переходного этапа их дальнейшие изменения с течением времени незначительны. Малое время выхода на установившийся режим является следствием чрезвычайно интенсивной диффузии, которая определяется такими факторами как высокая температура и разреженность газовой среды.

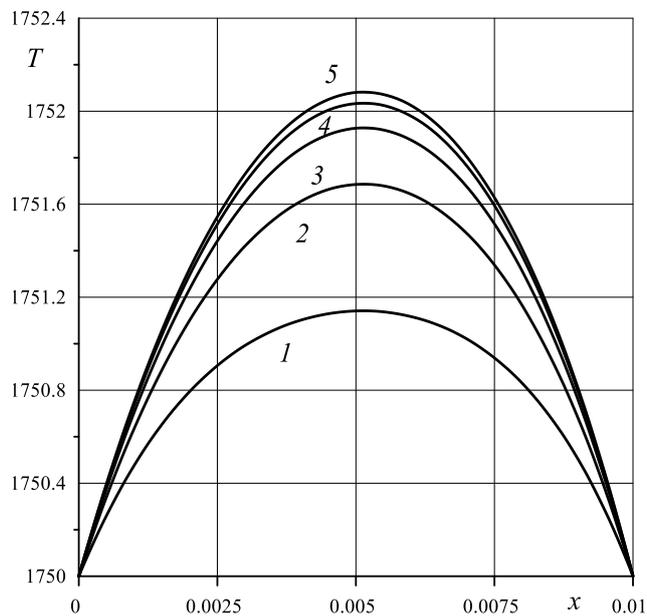


Рисунок 2.12. Распределение температуры вдоль оси x для $y = 0.15$ м в разные моменты времени: 1 – 2 сек, 2 – 4 сек, 3 – 6 сек, 4 – 8 сек, 5 – 10 сек

Изолинии полей температуры, концентраций иммобильного и мобильного компонентов, а также пористости приведены на рисунке 2.14. Из этих полей,

см. рисунки 2.14*b* и 2.14*c*, отчетливо видна деформированная тепловыделением конденсационная граница, отделяющая силицируемую область. Иными словами, за счет тепловыделения сердцевина слоя силицируется хуже, нежели его поверхность.

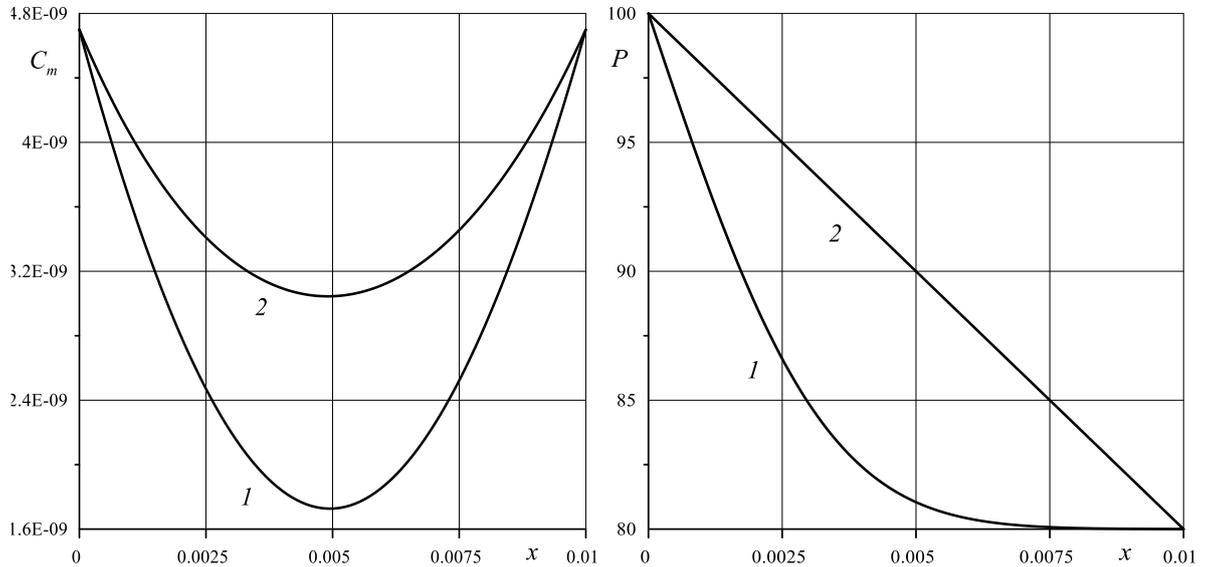


Рисунок 2.13. Распределение концентрации мобильного компонента (слева) и давления (справа) вдоль оси x в следующие моменты времени: 1 – 0.00001 сек, 2 – 1 сек

Как видно из представленных результатов, прямое численное моделирование позволяет визуализировать, прежде всего, динамику процесса. Для реализации инженерных решений порой гораздо важнее иметь простые аналитические интегральные соотношения, содержащие основные управляющие параметры. Важная и весьма представительная формула (1.8), описанная в литературном обзоре, позволяет оценить, насколько необходимо заохладить изделие по отношению к парам кремния, чтобы шел процесс конденсации. Однако из требования заохлаживания изделия вытекает еще одно важное условие для успешного осуществления обсуждаемой технологии. Выполнение этого условия определяется разогревом образца за счет внутреннего тепловыделения при конденсации паров кремния и химической реакции с образованием SiC.

Сначала попытаемся оценить общее количество теплоты, выделяющееся в процессе конденсации кремния в порах, а затем учтем химические превращения, что очевидно требуется сделать для адекватного описания на микроскопическом уровне процесса карбидизации изделия.

Вычислим сначала оценочно удельную теплоту атомизации кремния A , которая в соответствии с формулой $Q = a \cdot \nu = A \cdot m_{Si}$ позволяет найти ее полную величину. Здесь ν – количество вещества, a – мольная теплота атомизации, m_{Si} – его масса. После перевода в систему СИ имеем $a = 108 \cdot 10^3 \cdot 4.189 = 452\,174.4$ Дж/Моль, тогда $A = a/M = 1.6 \cdot 10^7$ Дж/кг. Для рассматриваемого среднестатистического изделия максимально возможная масса кремния в порах равна $m_{Si} = \rho_{Si} \nu_0 = 6.87$ кг (ν_0 – общий объем пор). Полное время силицирования составляет порядка двух часов. Для оценки можно ограничиться приближением, согласно которому приращение массы кремния происходит пропорционально времени силицирования. Тогда для промежуточного расчетного времени $t = 10$ с выделяющееся количество теплоты равно:

$$Q = A \cdot m_{Si} / 720 = 153 \text{ кДж.}$$

Физически эта цифра свидетельствует о выделении достаточно большого количества энергии. Выясним, насколько может нагреться все изделие (вместе с кремнием), если получает такое количество теплоты. Формула, связывающая теплоту и нагрев тела, имеет вид [93, 94]: $Q = C m_n \Delta T$ (m_n – суммарная, т.е. полная масса изделия и сконденсировавшегося кремния). Удельные теплоемкости кремния и углерода примерно одинаковы. Для простоты не будем их различать и примем равными $C = 750$ Дж/кг. Масса конденсирующегося кремния за $t = 10$ с равна $X_{Si} = m_{Si}/720$. В результате температура силицируемого изделия должна подняться на

$$\Delta T = Q / C m_n = Q / C (m_i + X_{Si}) \approx 1.53 \cdot 10^5 / 750 (52 + 0.01) \approx 3.9 \text{ К,}$$

где m_u – масса изделия. Очевидно, что это довольно сильный нагрев, который необходимо каким-то образом компенсировать путем искусственно организованного отвода тепла, иначе ни о каком захлаживании изделия по сравнению с окружающим паром не может идти и речи.

С другой стороны, этот результат неплохо согласуется данными численного моделирования, в ходе которого, несмотря на наличие теплоотвода на боковых стенках, прирост температуры в середине образца за время 10 с составил $\Delta T = 2$ К.

Не менее важной является количественная оценка теплоты, которая порождается химической реакцией между атомами сконденсировавшегося кремния и углеродного волокна пористого скелета.

Теплота экзотермической реакции при получении карбида кремния SiC при $T = 1860$ К равна $L = -73$ кДж/Моль (стандартная энтальпия). Данные взяты из кандидатской диссертации Д.С. Никитина “Плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния” [95], выполненной в Томском политехническом университете. Переводим в систему СИ: $L = 73000$ Дж/Моль, и пусть только некоторая доля кремния $n = 1/10$ вступает в химическую реакцию с углеродом. В действительности даже это предположение представляет собой несколько завышенную оценку, т.к. химическая реакция активно идет только на начальной стадии в пограничном слое на стенках пор. Количество тепловой энергии, выделяющееся в ходе такой химической реакции, равно $Q_1 = n \cdot X_{Si} L / M = 1.7 \cdot 10^3$ Дж. Отметим, что даже после округления в большую сторону это на два порядка меньше теплоты атомизации.

Вычислим теперь более аккуратно общее количество теплоты, выделяющееся только при конденсации кремния (без теплоты кристаллизации). При известной молярной теплоте возгонки кремния 452610 Дж/Моль, теплоте плавления 49790 Дж/Моль и теплоте испарения $r_u =$

385020 Дж/Моль (табличные данные [85-87]), удельная теплота конденсации равна $r = r_{\mu}/M = 385020 / 0.0281 = 1.38 \cdot 10^7$ Дж/кг.

Далее более точно вычислим количество теплоты, необходимое не для полной атомизации кремния при переходе из твердого состояния в газообразное, а выделяющееся только при его конденсации в порах композитного материала: $Q_2 = r \cdot X_{Si} = 131$ кДж. Но даже в этом случае количество теплоты, выделяющееся при конденсации, во много раз превышает количество теплоты, образующееся в ходе химической реакции ($Q_2 \gg Q_1$).

Для уточнения повторим еще раз расчет, насколько нагреется изделие за промежуточное время 10 с (вместе с кремнием), если получает данное общее количество теплоты:

$$\Delta T = (Q_1 + Q_2) / C m_i = (Q_1 + Q_2) / C (m_u + X_{Si}) = 10^8 / 750 (52 + 0.01) = 3.4 \text{ К.}$$

Из этой оценки видно, что теплота экзотермической реакции практически не меняет начальное значение разности температур ΔT , а наоборот, за вычетом теплоты плавления эта цифра даже несколько ниже, чем в случае предварительной грубой прикидки. Тем не менее, все равно это большое значение, и в ходе технологического процесса необходимо каким-то образом отводить теплоту от силицируемого изделия.

Количественные оценки показывают, что недостаточно охладить изделие перед началом силицирования, так как выделяющееся количество теплоты должно приводить к его сильному разогреву. При совершенствовании технологического процесса необходимо разработать дополнительные механизмы отвода этого тепла. Система регулируемого отведения теплоты от изделия позволит управлять процессом его силицирования.

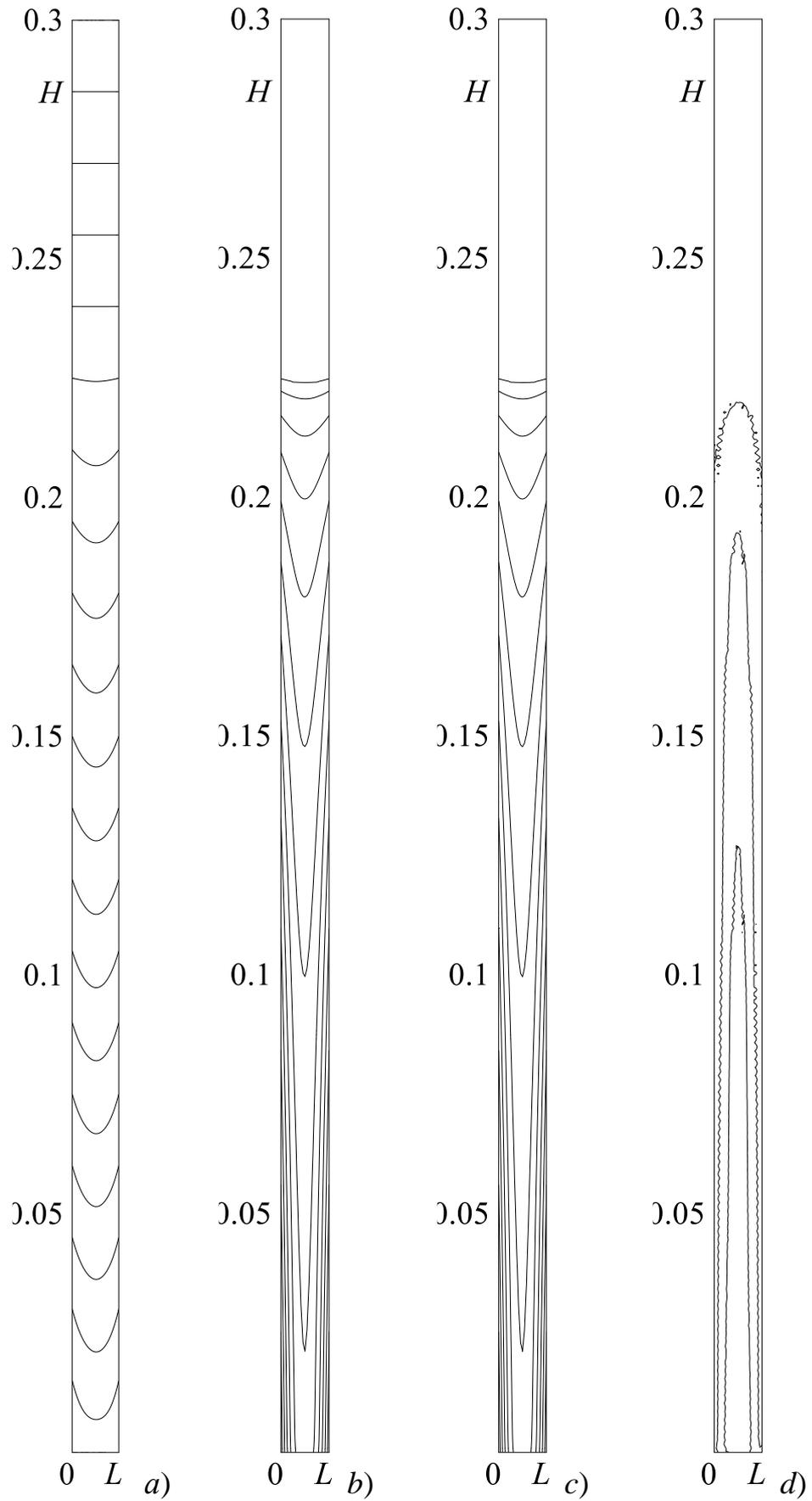


Рисунок 2.14. Двумерные поля a – температуры, b – иммобильного компонента, c – пористости, d – мобильной фазы при $t = 10$ сек.

Глава 3. Изотермическая пропитка пористого материала суспензиями наноразмерных частиц

3.1. Постановка задачи и основные уравнения

3.1.1. Краткое обсуждение эксперимента

Парожидкофазный метод, который обсуждался в предыдущей главе, является далеко не единственным, который успешно применяется для доставки связующего компонента вглубь образца при производстве композитных материалов. Обсуждавшаяся выше методика силицирования позволяет вводить связующий материал на атомарном уровне, за счет чего дополнительно во всем объеме образца при высоких температурах максимально эффективно могут протекать требуемые технологией химические реакции.

Однако в некоторых ситуациях композитный материал допускает определенную зернистость структуры и к нему предъявляются другие требования. В результате чего изделие проходит совершенно другой технологический цикл не обязательно при высоких температурах. Зачастую образец сначала насыщается более крупными частицами инородного материала, после чего, в зависимости от поставленной цели, применяются процедуры спекания, прессования или дополнительно в поры вводятся еще какие-то компоненты.

Очевидно, что указанные процессы при производстве композитных материалов уже не описываются классическими диффузионными моделями. Пористая среда всегда сложным образом реагирует на новые способы доставки, в результате чего в ходе математического моделирования тепло- и массопереноса требуется учет множества дополнительных физических механизмов. При пропитке жидкостями это может быть влияние капиллярных сил, которые возникают в тонких поровых каналах при искривлении межфазной поверхности в процессе заполнения матрицы

связующим [96-98]. В случае многокомпонентных сред в роли осложняющих факторов могут выступать адсорбция и десорбция примеси на твердом скелете пористого материала [99, 100]. В этом случае частицы взаимодействуют со стенками пор механически или вследствие сорбционных сил, что чаще всего служит причиной замедления транспортных процессов. Заканчивается все тем, что происходит закупоривание каналов [101], т.е. имеет место их частичное или полное перекрытие, что напрямую отражается на транспортных свойствах среды, таких как пористость и проницаемость. Дополнительные сложности при разработке физико-математических моделей фильтрационных процессов вносят пространственные неоднородности физических полей. В первую очередь к ним необходимо отнести распределения температуры и концентрации примеси. Неоднородности этих полей приводят к локальным вариациям плотности текучей фазы, насыщающей материал, что в присутствии поля тяжести порождает дополнительный механизм массопереноса в виде тепловой или концентрационной конвекции в пористой среде [102].

Как уже отмечалось, в настоящее время при производстве современных материалов с заданными свойствами в качестве основы активно используются пористые среды искусственного происхождения, которые на определенном этапе технологического цикла пропитываются многокомпонентными жидкостями с различного рода наполнителями. В зависимости от типа материала, размера и структуры пор наполнителями могут быть порошкообразные среды с диаметром частиц от нано- до микрометров. Для построения модели массопереноса коллоидных частиц в материал пропитываемого изделия необходим, прежде всего, адекватный учет взаимодействия взвешенных частиц со стенками каналов. Это взаимодействие может носить чисто механический характер и представлять собой простое застревание частиц в случае, когда они сами или их агрегаты имеют размеры, сравнимые с поперечными размерами каналов. В этой

ситуации для теоретического описания обычно применяются статистические методы, основанные на вероятностном подходе [103], которые дают удовлетворительные количественные результаты для среднего значения доли заполненных пор и глубины проникновения частиц суспензии в пористый материал.

Когда характерный размер частиц примеси много меньше среднего диаметра поровых каналов, необходимо принимать во внимание сорбционное взаимодействие частиц суспензии со стенками. Частицы могут налипать на стенки пор, и данный процесс объясняется действием сил Ван-дер-Ваальса [104, 105]. Это открывает возможность объяснить эффект замедления процессов массопереноса. Так как доля порового пространства уменьшается, снижается пористость материала и, как следствие, уменьшается его проницаемость [106]. Описание сорбционной динамики в мировой практике наиболее часто производят в рамках так называемого МИМ-подхода (модель мобильно-иммобильной среды) [107]. В соответствии с этой методикой вводятся две «фазы» примеси. Одну фазу образуют свободные частицы, движущиеся в фильтрационном потоке – это мобильный компонент; вторую составляют осевшие на стенках пор (адсорбированные) частицы – соответственно, иммобильный компонент. Движение мобильной фазы описывается классическим уравнением диффузии – адвекции. Для моделирования перехода частиц из одного состояния в другое используется специальное кинетическое уравнение, которое в общем случае имеет локальный характер и представляет собой уравнение в частных производных, а его структура определяется характером взаимодействия частиц со стенкой и концентрацией частиц в точке [106]. Изменение фильтрационных свойств рассматриваемой пористой среды, которое сопровождает движение несущей жидкости, математически может быть отражено разными способами. В настоящее время известно достаточно много подходов, позволяющих моделировать процесс закупорки, однако, при описании конкретного

эксперимента или технологического процесса большинство из них базируется на эмпирических данных. Таким образом, физически наиболее универсальной на данный момент является модель Козени – Кармана, основанная на самых общих геометрических соображениях.

Поскольку концентрация частиц суспензии в поле силы тяжести может быть неоднородной, возникает необходимость учета их конвективного переноса, то есть требуется решение сопряженной задачи концентрационной конвекции в пористой среде [72, 73, 84]. Тепловая и концентрационная конвекция в пористой среде представляет собой достаточно популярную и хорошо изученную тематику. Наиболее надежным и простым подходом для ее описания служит классическая модель Дарси – Буссинеска [84]. Помимо “физической сорбции” частиц [104], обусловленной ван-дер-ваальсовым взаимодействием частиц с твердой границей, существуют: химическая сорбция (хемосорбция), порождаемая химической реакцией между примесью и стенкой поры [108]; гравитационное осаждение (седиментация) [109]; механическое забивание пор при поперечных размерах каналов, сопоставимых со средним размером частиц [110] и другие. Однако наиболее общим механизмом осаждения все же является физическая сорбция, поскольку она не предполагает каких-либо ограничений на структуру пористой среды, на размеры частиц примеси и вообще на примесь в целом. Фактически имеется только одно ограничение на применение данной методики описания закупоривания каналов пористой среды: размер частиц должен быть много меньше характерного размера пор [111]. За счет адсорбционных сил примесь оседает на стенки каналов, вследствие чего снижаются пористость и проницаемость среды [112], а также скорость фильтрации. В результате на больших временах в среде может произойти фактически полное закупоривание, выражающееся в отсутствии течения. Подобные эффекты наблюдаются при заиливании промышленных коллекторов, засорении воздушных и жидкостных фильтров, ослаблении

нефтеотдачи пластов [113] и т.д. В обыденном представлении механизм закупорки представляется как механическое «затыкание» пор крупными агрегатами частиц и называется кольматацией [103, 110]. Подобный подход оправдан при решении достаточно ограниченного круга задач и не дает полной картины фильтрации.

Далее предметно рассмотрим производственный процесс, который был реализован в АО «Уральский НИИ композиционных материалов» (г. Пермь) применительно к искусственным пористым материалам, в основе которых лежит углеродное волокно [84]. За счет перепада давлений происходило прокачивание рабочей наножидкости, частицы которой характеризовались определенной дисперсией, но их размер по паспорту не превышал 100 нм. Фильтрационный процесс осуществлялся при разности давлений на входе и выходе около одной атмосферы. Образцы композитного материала с характерным размером пор порядка десяти микрон исследовались методом компьютерной рентгеновской томографии. Установление границ фаз и расчет объемных долей проводились в автоматическом режиме с помощью программного обеспечения CT-Analyser методом пороговой сегментации. На рисунке 3.1 изображен фрагмент фотографии материала с данными о распределении объемных долей различных фаз по толщине образца.

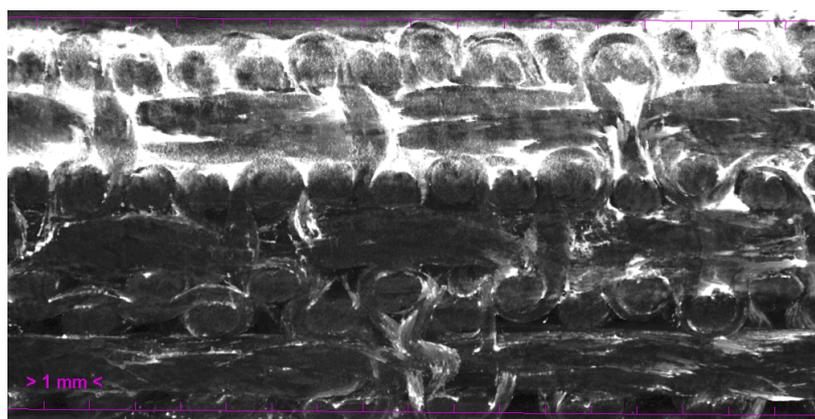


Рисунок 3.1. Поперечное сечение образца. Плотная фаза (наночастицы) выделена белым, исходный композитный материал (углеродная матрица) и поры трудно различимы и представляют собой черные области

Видно, что характер насыщения материала наночастицами близок к ступенчатому. Несмотря на то, что пористость практически постоянна по толщине, наибольшая доля частиц адсорбируется в приграничном слое. Опыты показывают, что за относительно короткое время (порядка двадцати минут) расход жидкости резко падает фактически до нуля. В количественном выражении объем прокачиваемой за единицу времени жидкости уменьшается почти на два порядка. Таким образом, частицы не успевают заполнить все поры и располагаются в достаточно тонком, ярко выраженном пограничном слое, толщина которого (см. рисунок 3.2) при продолжительности прокачки порядка 20 мин соответствует примерно $L/10$.

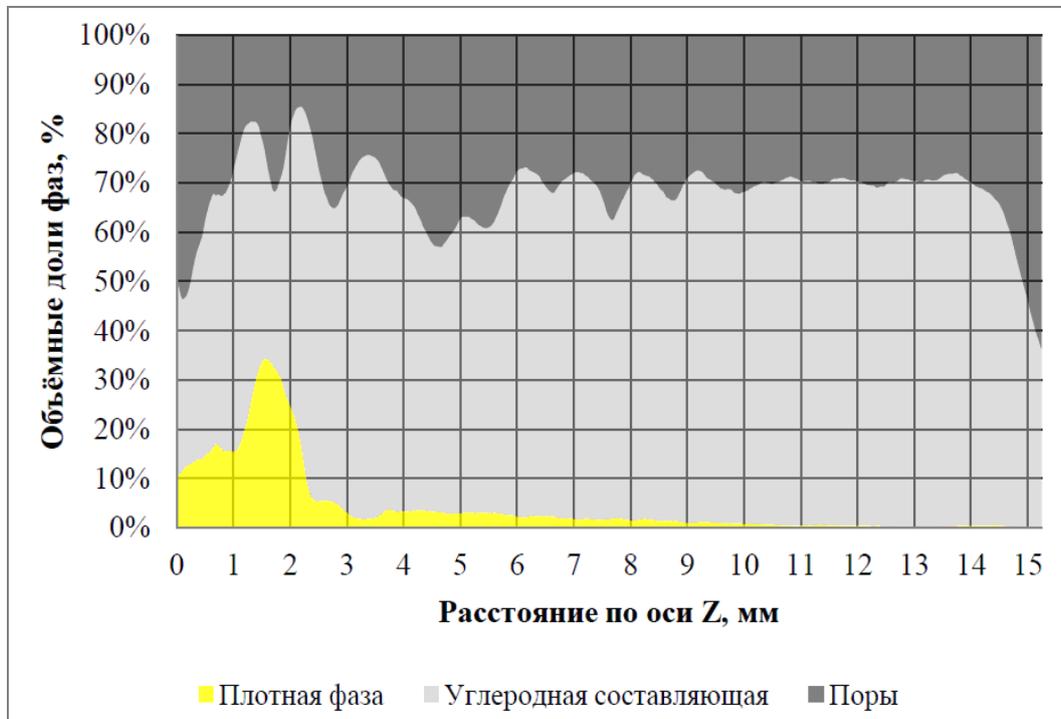


Рисунок 3.2. В роли плотной фазы выступают тугоплавкие частицы диборида циркония (ZnB_2). Углеродная составляющая – исходная пропитываемая матрица. За время, исчисляемое несколькими десятками минут, наночастицы проникают вглубь на расстояние порядка одного сантиметра (10 мм), однако, наибольшая доля частиц адсорбируется в приграничном слое толщиной порядка 2 – 3 мм, а пористость внутри слоя остается практически постоянной вдоль поперечной координаты,

После исчезновения фильтрационного потока процесс по естественным причинам прерывался, и равномерное насыщение материала наночастицами по всей толщине образца не достигалось, как это предполагалось в технологии производства материала с прогнозируемыми свойствами. Таким образом, возникает насущная потребность в построении модели и теоретическом анализе данного явления с целью разработки эффективных методов управления технологическим процессом насыщения композитного материала наночастицами.

3.1.2. Специфика адсорбции при больших скоростях фильтрации

Рассмотрим прямоугольный, вытянутый вдоль вертикали образец пористой среды высотой H и толщиной L . Однородный материал имеет искусственное происхождение и характеризуется регулярной структурой с известной пористостью. Изделие пропитывается со стороны широких граней, как показано на рисунке 3.3.

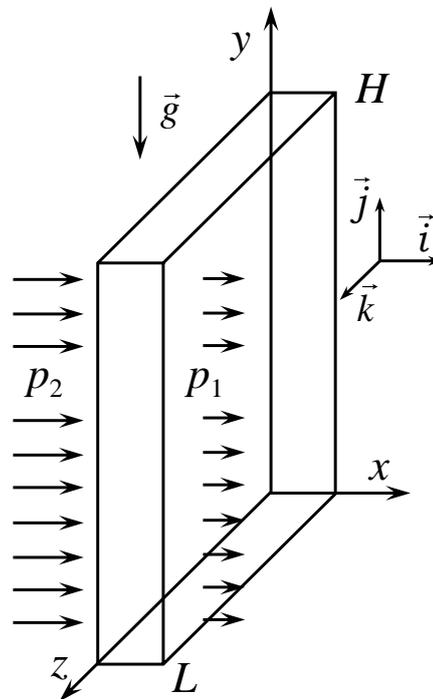


Рисунок 3.3. Конфигурация задачи и система координат

Слева и справа поддерживается перепад давлений ΔP ($P_2 > P_1$), за счет которого осуществляется прокачка рабочей наножидкости с размерами частиц порядка 30–50 нм. Слой находится в поле тяжести, что подразумевает необходимость учета в модели концентрационно-конвективного механизма переноса примеси при пропитке образца. За основу возьмем систему дифференциальных уравнений в частных производных в приближении Дарси – Буссинеска, которая описывает течение жидкости в пористой среде с примесью. В дополнение учтем в уравнениях возможность осаждения частиц на стенках пор. Выпишем указанные уравнения в общем виде с учетом особенностей так называемой линейной МІМ-модели и закупорки пор по механизму Козени – Кармана [114, 115]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\phi c_m + c_i) &= -(\vec{v}\nabla)c_m + \text{div}(\phi D\nabla c_m), \\ \frac{\partial}{\partial t}c_i &= \mathfrak{R}(c_m, c_i), \end{aligned} \quad (3.1)$$

где c_m , c_i – объемные концентрации тяжелой примеси, соответственно, в мобильном и иммобильном состоянии, \vec{v} – скорость фильтрации; ϕ – пористость среды (полевая характеристика, являющаяся функцией координат и времени), D – коэффициент диффузии в отсутствие твердого скелета. Правая часть второго уравнения $\mathfrak{R}(c_m, c_i)$ – это кинетическая функция, описывающая динамику перехода примеси из одной фазы в другую, а именно из мобильного состояния в иммобильное и обратно.

Переформулируем уравнения (3.1) в терминах поровой скорости, принимая во внимание малость изменения пористости в главном порядке точности. С учетом закона Дарси и условия несжимаемости жидкости имеем систему уравнений вида

$$\frac{\partial}{\partial t}(c_m + c_i) = -(\bar{u}\nabla)c_m + D\Delta c_m, \quad (3.2)$$

$$\frac{\eta\phi_0}{\kappa(\phi)}\vec{u} + gc_m\beta\rho\vec{j} = -\nabla P, \quad \text{div}\vec{u} = 0, \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \alpha(c_m(q_0 - c_i) - K_d c_i), \quad (3.4)$$

$$\kappa(\phi) = \kappa_0\phi^3 / (1 - \phi)^2, \quad \phi = \phi_0 - c_i, \quad (3.5)$$

где κ – проницаемость среды (функция пористости), \vec{u} – поровая скорость жидкости, P – добавка к гидростатическому давлению. Помимо полей c_m , c_i , \vec{u} , P , ϕ и κ , подлежащих определению, в уравнения входят: β – коэффициент концентрационного увеличения плотности, α – параметр межфазного обмена, ρ – плотность жидкости-носителя, κ_0 – константа Козени – Кармана, ϕ_0 – начальная пористость среды, K_d – так называемый коэффициент распределения примеси, g – величина ускорения свободного падения. Вектор \vec{j} имеет единичную длину и ориентирован вертикально вверх (рисунок 3.3). Параметр q_0 – концентрация насыщения пористой среды. Эта система уравнений в определенном смысле напоминает приближение Буссинеска, так как действие силы тяжести при изменении концентрации мобильного компонента учитывается в уравнении движения (3.3) в линейном приближении. Изменение проницаемости отражается в законе Дарси (3.3) посредством формулы Козени – Кармана (3.5) в каждый момент времени.

В рамках ММ-подхода предполагается, что примесь разделена на две фазы: мобильную (дрейфующую в фильтрационном потоке) и немобильную (осевшую на твердый скелет среды). Очевидно, что пространственный перенос примеси обусловлен исключительно динамикой мобильной фазы. Адсорбирующиеся внутри пор наночастицы гораздо быстрее уменьшают объем порового пространства в элементе объема нежели атомарный кремний.

Согласно описываемому подходу пористость линейно зависит от объемной концентрации примеси, находящейся в немобильном состоянии. С ростом концентрации иммобильного компонента гидродинамическое сопротивление фильтрационному потоку через поры увеличивается. Таким

образом, осаждение примеси сказывается на проницаемости среды. Эта модель удовлетворительно описывает геологические процессы фильтрации, которые протекают при крайне малых скоростях. Время, которое отводится на рассматриваемый технологический процесс ограничено, и по возможности оно всегда минимизируется. Поэтому в рабочем режиме обсуждаемая технология предусматривает достаточно большие перепады давления порядка одной атмосферы. В изначально свободной от наполнителя среде такой перепад давления порождает значительные скорости фильтрационного течения. В этом случае простейшая линейная связь в (3.4) между скоростью изменения концентрации иммобильного компонента и самими концентрациями мобильной, а также иммобильной фаз уже не вполне корректно отражает динамику перераспределения примеси в образце. А именно, в ходе интенсивной фильтрации начинают играть роль нелинейные эффекты, и по этой причине для адекватного описания технологического процесса требуется существенное изменение классической ММ-модели. По аналогии с работой [116], введем дополнительный нелинейный член, пропорциональный $u_x c_i$. Здесь индекс x означает проекцию скорости на соответствующую ось, а индекс i указывает на концентрацию иммобильного компонента. Это слагаемое предназначено для описания обратной связи в системе, когда закупорка в еще большей степени уменьшает поровую скорость и тем самым еще больше усиливает адсорбцию примеси, ускоряя закрытие пор. Перегруппировав слагаемые и переобозначив материальные константы, получаем новое, более сложное кинетическое уравнение:

$$\partial_t c_i = \alpha (c_m(q_0 - c_i) - \gamma (u_x - u_c) c_i). \quad (3.6)$$

Иными словами, когда скорость u_x падает до критического значения u_c , адсорбция максимально возрастает, усиливая насыщение пористой среды. Коэффициент γ задает величину обратного влияния потока на адсорбционные процессы, u_c – еще один феноменологический параметр, показывающий, что

при скоростях меньше чем это значение в системе имеет место только адсорбция. В ходе расчетов последнее слагаемое в уравнении (3.6) учитывается локально в каждом узле сетки только при условии $u_x > u_c$. Второе (десорбционное) слагаемое в кинетической функции должно приводить только к уменьшению концентрации иммобильного компонента.

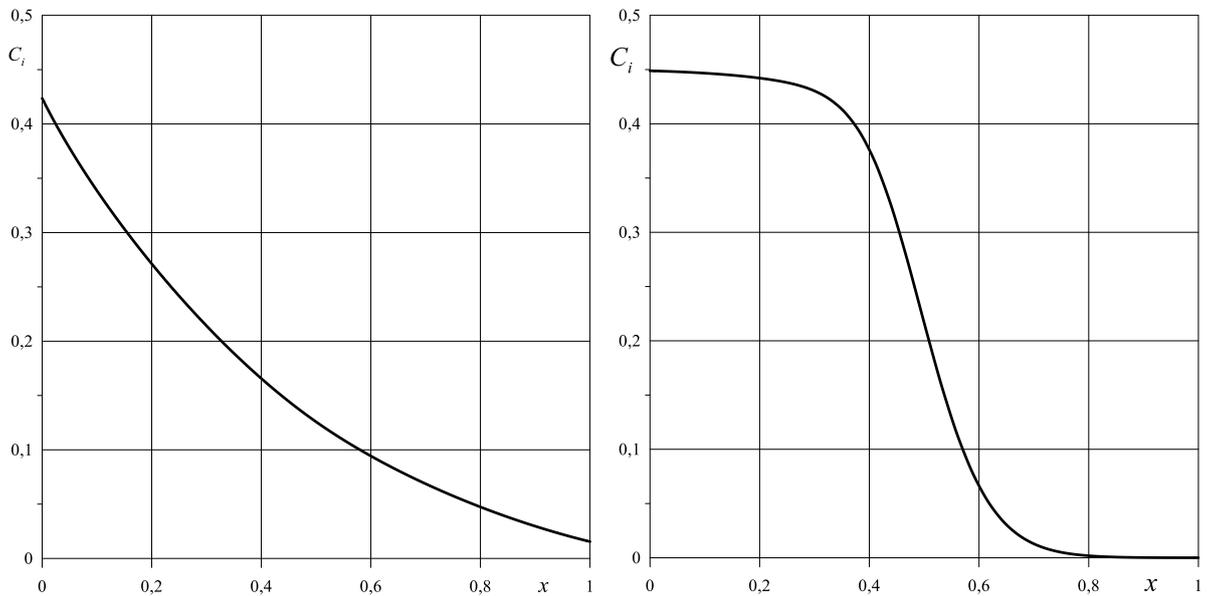


Рисунок 3.4. Распределения концентрации иммобильного компонента вдоль поперечной координаты до модификации уравнений (слева) и после (справа)

Добавленное слагаемое в уравнении (3.6) означает математически, что коэффициент десорбции, который ранее был константой, теперь зависит от скорости течения в порах, что представляет собой дополнительную нелинейность в системе уравнений. Как показали предварительные расчеты (рисунок 3.4), произведенная доработка системы уравнений кардинально меняет результаты численного моделирования по заполнению пористого материала иммобильным компонентом. Очевидно, что после введения дополнительной нелинейности процесс пропитки становится более похожим на экспериментальные данные. А именно, за короткое время происходит формирование крутого фронта иммобильного компонента и наблюдается его дальнейшее перемещение поперек образца в направлении скорости фильтрации.

Для решения поставленной задачи имеет смысл обезразмерить систему модифицированных уравнений (3.2), (3.3), (3.5), (3.6). Сделаем это с помощью естественных для данной задачи переменных: $[\Delta x, \Delta y] = L$ (расстояние), $[t] = L^2/D$ (время), $[\bar{u}] = D/L$ (скорость), $[P] = P_2 - P_1$ (давление), $[c] = C_0$ (концентрация). Для удобства концентрация насыщения пористой среды q_0 обезразмеривается также как концентрация фаз. Здесь x, y – соответственно, поперечная (горизонтальная) и продольная слою (вертикальная) координаты, которые обезразмериваются по толщине пластины; C_0 – начальная концентрация примеси на левой границе; P_2 и P_1 – давления на входе и выходе соответственно. Как уже отмечалось, существенным является нелинейное слагаемое в уравнении (3.6), позволяющее учесть обратное влияние адсорбционно-десорбционных процессов в пористой среде на скорость фильтрации.

По результатам процедуры обезразмеривания система уравнений (3.2), (3.3), (3.5), (3.6) приобретает форму:

$$\partial_t(c_m + c_i) = -(\bar{u}\nabla)c_m + \Delta c_m, \quad (3.7)$$

$$\frac{\bar{u}}{\kappa(\phi)} + \text{Rp}c_m\bar{j} = -\text{Pe}\nabla P, \quad \text{div}\bar{u} = 0, \quad (3.8)$$

$$\partial_t c_i = a c_m (q_0 - c_i) - b(u_x - u_c)c_i, \quad (3.9)$$

$$\kappa(\phi) = \phi^3 / (1 - \phi)^2, \quad \phi = \phi_0 - C_0 c_i. \quad (3.10)$$

Система уравнений (3.7) – (3.10) должна быть дополнена граничными условиями. В безразмерной форме они записываются следующим образом:

$$u_x|_{x=0} = -\text{Pe}\kappa(\phi)|_{x=0}\partial_x P|_{x=0}, \quad u_y|_{y=0,h} = 0, \quad (3.11)$$

$$c_m|_{x=0} = C_0, \quad \partial_x c_m|_{x=1} = 0, \quad \partial_y c_m|_{y=0,h} = 0, \quad (3.12)$$

$$P|_{x=0} = 1, \quad P|_{x=1} = 0, \quad \partial_y P|_{y=0,h} = -\frac{\text{Rp}}{\text{Pe}}c_m|_{y=0,h}, \quad (3.13)$$

где h – высота образца, выраженная в безразмерных единицах.

В системе уравнений (3.7) – (3.10) и граничных условиях (3.11) – (3.13) появляется набор критериев подобия. Безразмерные параметры адсорбции и десорбции (a , b), а также числа Пекле и Рэлея – Дарси (Pe , Rp), выражаются через размерные величины следующим образом:

$$a = \alpha \frac{C_0 L^2}{D}, \quad b = \alpha \frac{K_d L^2}{D}, \quad Pe = \frac{(P_2 - P_1) \kappa_o}{D \eta \phi_o}, \quad Rp = \frac{g \rho \kappa_o \beta L C_o}{D \eta \phi_o}. \quad (3.14)$$

Каждый из них имеет свой физический смысл. Параметры a и b описывают интенсивность адсорбционных и десорбционных явлений в пористой среде, число Пекле (Pe) зависит от разности давлений и характеризует объем прокачки в системе, безразмерный критерий Рэлея – Дарси (Rp) отвечает за действие силы тяжести на элемент жидкости за счет концентрационных неоднородностей его плотности.

Первое краевое условие в (3.11) и последнее в (3.13), вытекают из уравнения Дарси – Буссинеска и представляют собой динамические граничные условия. Они являются динамическими в том смысле, что давление, скорость и проницаемость на границах расчетной области слева и справа зависят от времени и высоты. Второе граничное условие в (3.12) на концентрацию мобильного компонента C_m тоже требует отдельного пояснения. Оно означает, что вся мобильная фаза, доходящая до правой границы, выносится из пористой среды без задержки вместе с потоком.

3.1.3. Метод численного решения

Система дифференциальных уравнений в частных производных (3.7) – (3.10) и граничные условия (3.11) – (3.13), представляют собой стандартную начально-краевую задачу, которая решалась методом конечных разностей на постоянной по пространству сетке. С целью применения типичных методов в ходе решения данной задачи закон Дарси для компонент скорости и уравнение несжимаемости (3.8) перерабатывались в уравнение Пуассона для давления. Процедура исключения компонент скорости приводит к

уравнению с довольно сложной зависимостью от давления, т.к. проницаемость согласно формуле Козени – Кармана является функцией пористости, которая тоже является локальной характеристикой:

$$k(\phi)\Delta P - k'(\phi)\nabla P\nabla c_{im} + \frac{Rp}{Pe}\left(c_m k'(\phi)\frac{\partial\phi}{\partial y} + k(\phi)\frac{\partial c_m}{\partial y}\right) = 0, \quad (3.15)$$

где:

$$k'(\phi) = \frac{\phi^2(3-\phi)}{(1-\phi)^3}.$$

Здесь штрих означает дифференцирование по ϕ .

Алгоритм решения задачи был разработан в соответствии с явной схемой решения эволюционных квазилинейных уравнений в частных производных [117]. Аппроксимация производных по времени и производных по координатам производилась с помощью односторонних и центральных разностей, соответственно. Шаг по времени вычислялся из соображений сходимости численной процедуры. При решении уравнения Пуассона (3.15) для давления применялся стандартный метод последовательных приближений. В ходе расчетов по времени использовалась процедура установления. Для численного моделирования был разработан авторский компьютерный код, реализованный на языке программирования FORTRAN-90. При проведении расчетов осуществлялась последовательная запись искомым полей давления, концентраций мобильной и иммобильной фаз, компонент поровой скорости, проницаемости и пористости среды на жесткий диск, что позволяло анализировать движение концентрационного фронта, эволюцию расхода суспензии, а также все локальные физические характеристики фильтрационного процесса в каждый момент времени.

В качестве начальных условий в расчетной области выступали невозмущенные поля давления ($P = 0$) и компонент скорости ($u_x = 0, u_y = 0$). При исходной пористости $\phi_0 = 0.5$ проницаемость в соответствии с формулой Козени – Кармана имеет такое же значение $\kappa = 0.5$. Также, в начальный

момент времени пористая среда считалась пустой, поэтому концентрации мобильного и иммобильного компонентов были равны $C_m = C_i = 0$. На данном этапе в начальный момент времени какие-то возмущения на левой границе в поля концентрации мобильной примеси и давления не вносились. На входе задавалось избыточное давление P_2 по отношению к давлению на правой границе, которое принималось за начало отсчета $P_1 = 0$. Также устанавливалось постоянное значение концентрации на входе C_0 , чтобы начальный градиент соответствовал процессу фильтрации слева направо. В расчетах по координатам x и y использовалась рабочая сетка с числом узлов по этим направлениям $45 \div 205$. Выбор данного количества узлов обусловлен проведенным анализом сходимости численного метода (рисунок 3.5). Так как при увеличении количества узлов время моделирования значительно возрастает, то необходимо выбрать такую сетку, которая обеспечивает нужную точность результатов и оптимальное время расчета.

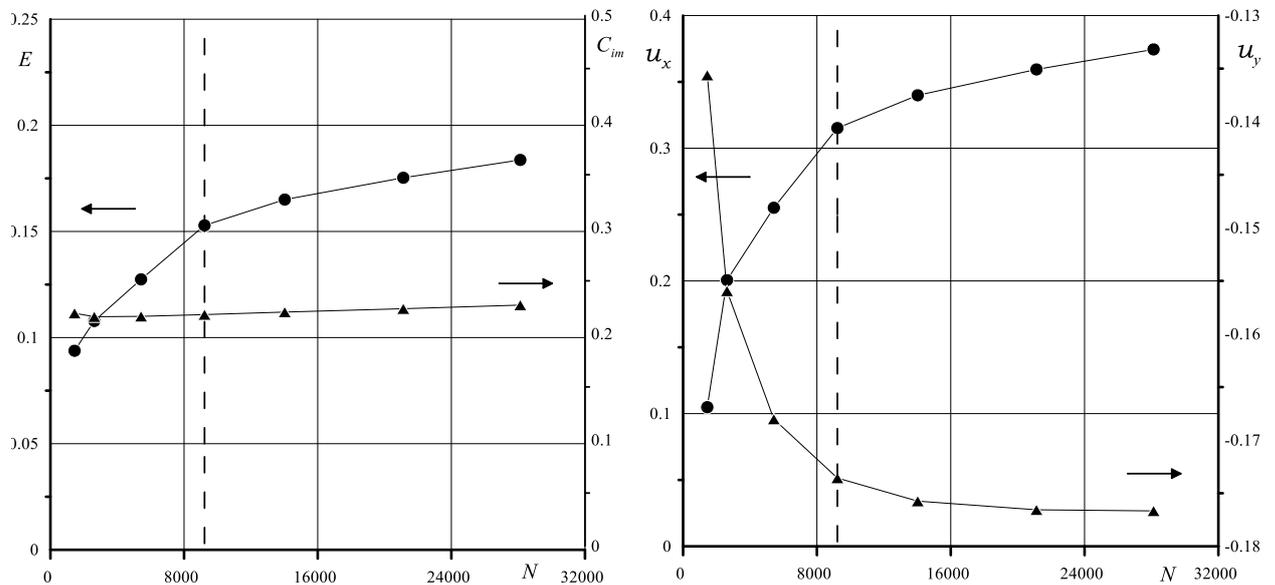


Рисунок 3.5. Зависимость значений концентрации иммобильной примеси C_{im} , полной энергии E (слева) и компонент скорости u_x , u_y (справа) от числа узлов сетки

Далее будут представлены результаты расчетов применительно к технологическому процессу для отношения высоты слоя к толщине $H/L = 5$.

3.1.4. Результаты численного моделирования

Приведенные ниже результаты расчетов соответствуют фиксированным значениям безразмерных параметров: $R_p = 30$, $Pe = 800$, $a = 600$, $b = 20$, $C_0 = 1.0$, $\phi_0 = 0.5$, $q_0 = 0.45$, $u_c = 500$. На рисунке 3.6 представлены двумерные векторные поля скорости для разных моментов времени. Картина течения является весьма характерной, и позволяет принципиально оценить действие силы тяжести на поток без существенного перебора параметров. Видно, что сила тяжести начинает постепенно искривлять поле скорости уже при умеренных значениях числа Рэлея – Дарси. С ростом скорости прокачки это влияние уменьшается, но на больших временах, когда скорость фильтрации за счет закупоривания пор падает, данный эффект все равно проявляется.

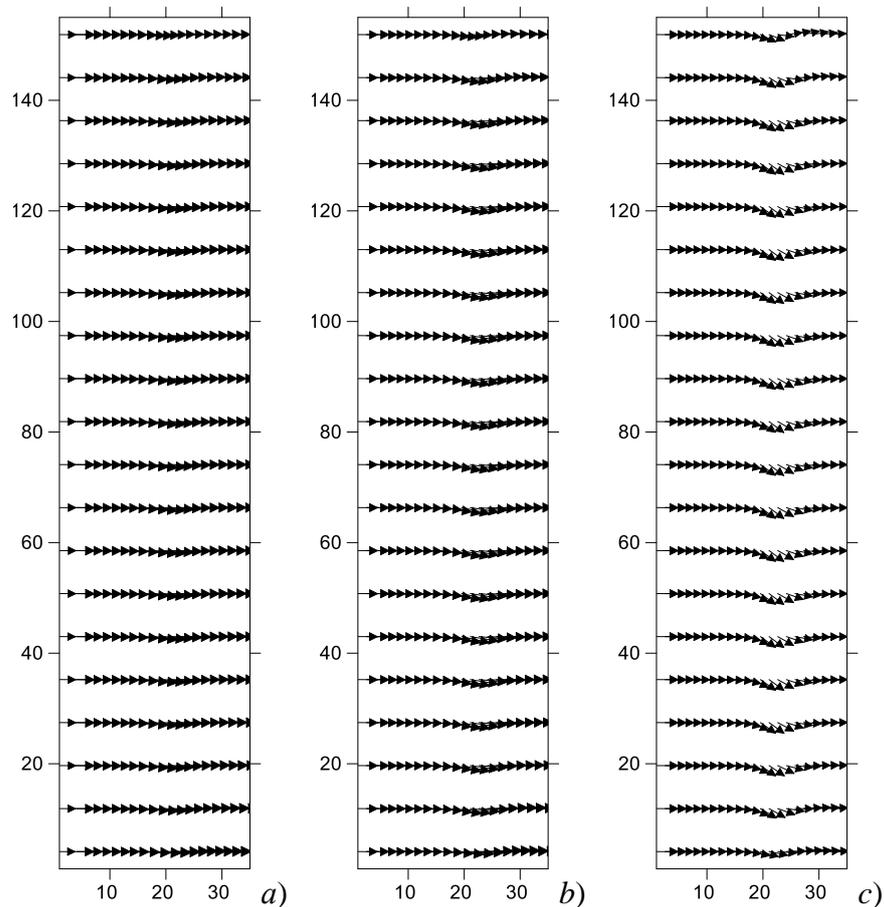


Рисунок 3.6. Поля скорости в разные моменты времени: обозначения a , b , c соответствуют $t = 0.002, 0.005, 0.009$

Симметрия течения относительно отражения “верх-низ” нарушается. Линии тока начинают проседать в середине слоя. Особенно заметным это проседание становится при проникновении фронта иммобильной фазы вглубь образца. Расчетное безразмерное время $t = 0.009$, соответствующее изолиниям справа на рисунке 3.6с, при коэффициенте диффузии $D = 10^{-10}$ м²/с и толщине слоя $L = 1$ см отвечает примерно двум с половиной часам.

За счет адсорбции примесь в ходе фильтрации оседает на внутренних стенках пор материала по мере продвижения мобильного компонента вместе с потоком вглубь образца. Поры в пограничном слое начинают закупориваться, и скорость фильтрационного потока резко уменьшается практически на два порядка (рисунок 3.7). Как видно из фрагмента на рисунке 3.7 кардинальное уменьшение скорости происходит за безразмерное время порядка $t = 0.0015$ (примерно 25 мин), но как показывают расчеты, скорость не убывает в точности до нуля. Медленно, но процесс фильтрации продолжается на больших временах вплоть до $t = 0.1$ (28 часов).

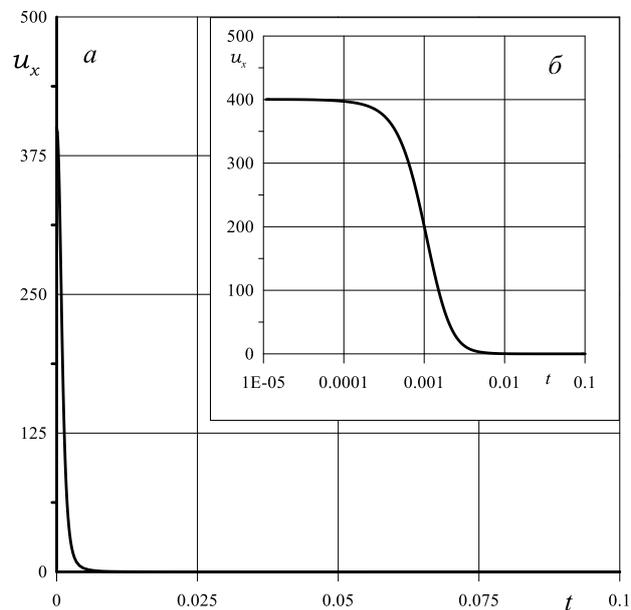


Рисунок 3.7. а) Зависимость величины x -компоненты скорости от времени в точке с координатами $x = 0.5$, $y = 2.5$ (геометрический центр образца); б) Фрагмент зависимости x -компоненты скорости от времени в этой же точке

С точки зрения производства композиционных материалов наибольший практический интерес вызывает эволюция поля иммобильного компонента, т.е. распределение концентрации осевших наночастиц в зависимости от времени. Для разных моментов времени значения данного поля концентрации в поперечном разрезе приведены на рисунке 3.8. Видно, что при учете обратного отклика среды на скорость адсорбции поле концентрации характеризуется наличием ярко выраженного ступенчатого фронта и это очень похоже на экспериментальные данные, представленные на рисунках 3.1 и 3.2. А именно, на начальном этапе по времени распределение примеси представляет собой тонкий пограничный слой.

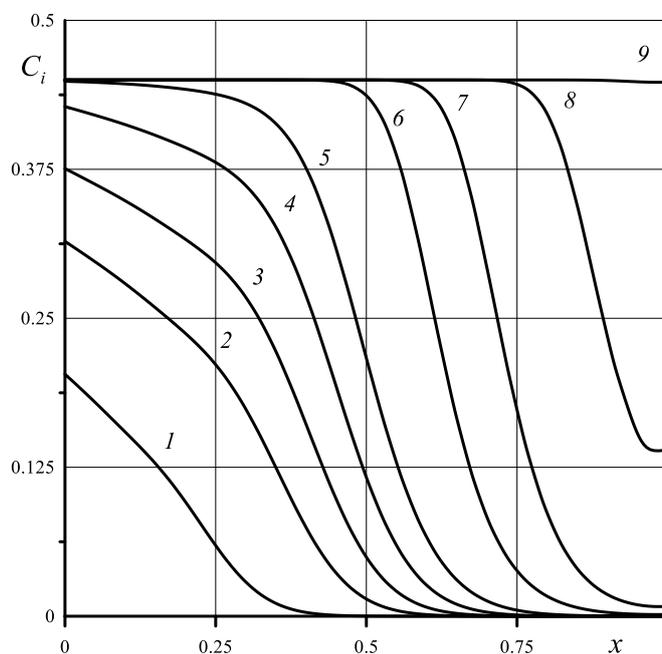


Рисунок 3.8. Распределение концентрации иммобильной фазы вдоль оси x на высоте $y = 2.5$, в следующие моменты времени: 1 – 0.001, 2 – 0.002, 3 – 0.003, 4 – 0.005, 5 – 0.01, 6 – 0.05, 7 – 0.1, 8 – 0.2, 9 – 0.3

Первоначально проникновение наночастиц в пустые поры имеет в некотором смысле лавинообразный характер. Иными словами, примесь довольно быстро проходит вглубь материала на определенное расстояние. В то же время, концентрация мобильной примеси постепенно убывает на расстоянии пограничного слоя практически до нуля. В этом относительно

тонком слое сразу начинается процесс адсорбции, и по этой причине включается механизм обратного влияния увеличивающейся концентрации иммобильной примеси на скорость фильтрации и далее на интенсивность адсорбционно-десорбционных процессов.

С ростом концентрации иммобильной примеси в пограничном слое скорость фильтрации резко падает, в результате чего возникает укрупнение концентрационного фронта и появляется резко выраженная ступенчатая граница у поля иммобильного компонента. Значение концентрации иммобильной фазы относительно быстро достигает порогового значения, и скорость фильтрации уменьшается более чем на два порядка. С другой стороны, как уже было отмечено выше, процесс фильтрации не прекращается полностью. В результате, медленно, но неуклонно концентрационный фронт иммобильного компонента продолжает продвигаться вглубь пористого материала. Наличие диссипации, роль которой в данной системе играет диффузия, приводит к тому, что опрокидывания концентрационного фронта не происходит.

Таким же важным для понимания общей картины фильтрации является поле мобильной фазы. В рамках реализованной модели расчеты приводят к весьма неожиданному, но объяснимому эффекту. Оказывается, что профиль концентрации мобильного компонента в ближайшей окрестности левой границы ведет себя немонотонно с течением времени (рисунок 3.9). В некоторой фиксированной точке рядом с входом на расстоянии примерно 0.2 от общей толщины слоя концентрация мобильной примеси сначала достаточно быстро возрастает, а затем поры начинают опустошаться. На следующем, финальном этапе концентрация мобильной фазы в пористой среде снова начинает возрастать, но теперь уже медленно и до состояния насыщения. Подобное поведение объясняется конкуренцией конвективного переноса и адсорбции: на начальном этапе концентрация мобильной примеси

быстро растет по причине большой скорости фильтрации в незагрязненной пористой среде.

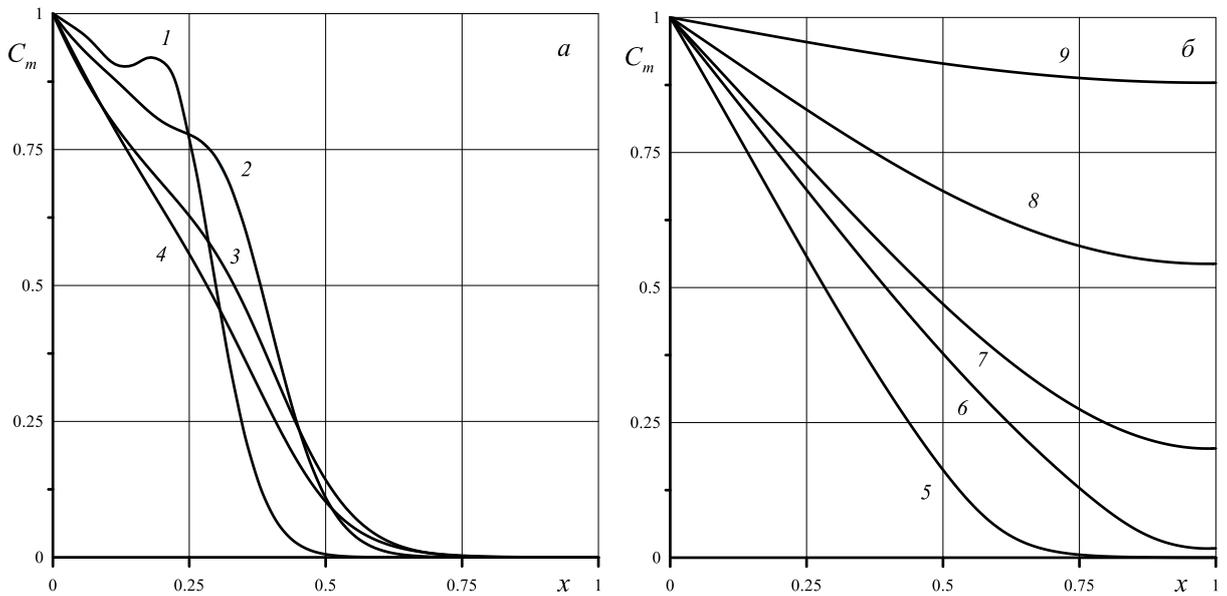


Рисунок 3.9. Распределение концентрации мобильной фазы вдоль оси x на высоте $y = 2.5$ в следующие моменты времени: а) 1 – 0.001, 2 – 0.002, 3 – 0.005, 4 – 0.01, б) 5 – 0.05, 6 – 0.2, 7 – 0.3, 8 – 0.5, 9 – 1.0

На этой стадии прирост в рассматриваемом элементарном объеме за счет конвективного переноса превосходит переход из мобильной фазы в иммобильную. После того, как начинается адсорбция, скорость просачивания нелинейно падает по причине того, что особенно быстро адсорбционный процесс идет вблизи левой границы, т.к. там концентрация мобильного компонента больше. В итоге конвективный перенос уменьшается до такой степени, что адсорбционные потери начинают превосходить поступление примеси с левой границы. На этом этапе концентрация мобильной фазы начинает убывать. Уменьшение мобильной фазы в рассматриваемом элементарном объеме имеет место до определенных пределов, а именно до тех пор, пока концентрация иммобильной фазы не выйдет на насыщение. При выходе на асимптотическое значение концентрация осевшего на стенки пор компонента практически перестает расти. На этом этапе уже нет нового поступления из мобильной фазы. В результате за счет продолжающегося

конвективного притока концентрация мобильной фазы снова начинает увеличиваться и далее постепенно выходит на насыщение.

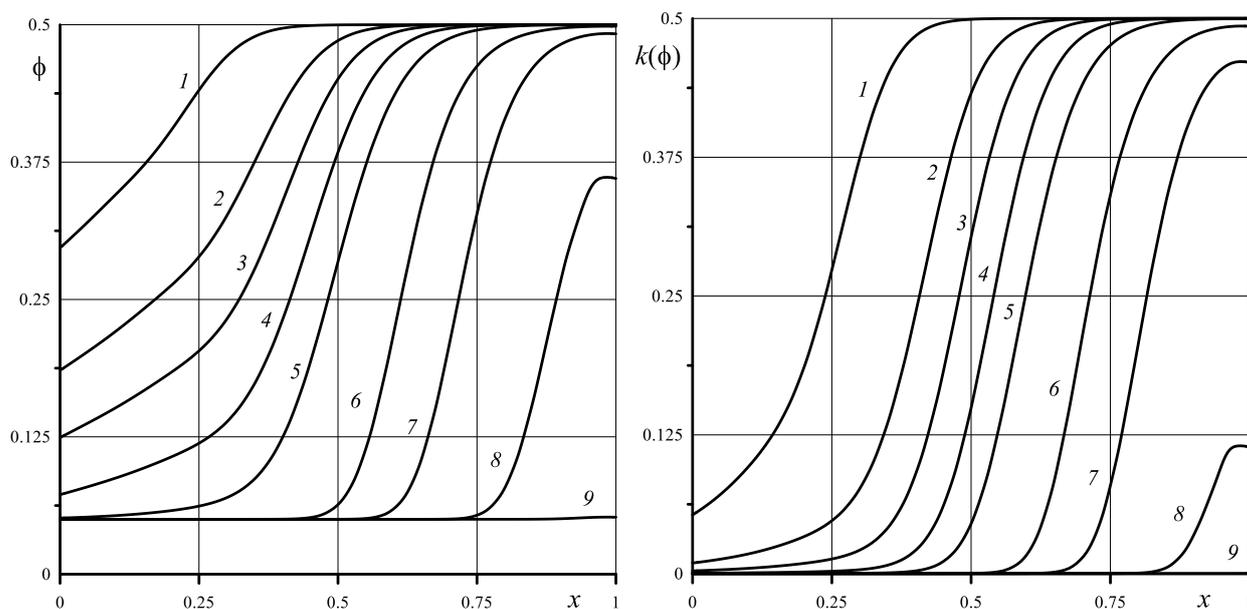


Рисунок 3.10. *a)* – распределение пористости; *b)* – проницаемости вдоль поперечной оси x на высоте $y = 2.5$ в моменты времени: 1 – 0.001, 2 – 0.002, 3 – 0.003, 4 – 0.005, 5 – 0.01, 6 – 0.05, 7 – 0.1, 8 – 0.2, 9 – 0.3

Из сравнения рисунков 3.8 и 3.9 вытекает, что распределение концентрации иммобильного компонента вполне закономерно с некоторым запаздыванием следует за полем концентрации мобильной примеси. В этом смысле мобильная фаза тоже не сразу достигает противоположной границы расчетной области.

В фиксированный момент времени концентрации мобильной и иммобильной фаз в среднем уменьшаются с координатой x . Осевших в порах частиц слева (на входе) всегда больше, чем справа (на выходе). В то же время распределения пористости и проницаемости (см. рис 3.10), наоборот, имеют наименьшее значение на входе в образец. Поля пористости и проницаемости тоже синхронно изменяются с течением времени, что вполне закономерно, т.к. в каждый момент времени локально пористость и проницаемость однозначно связаны алгебраически формулой Козени – Кармана.

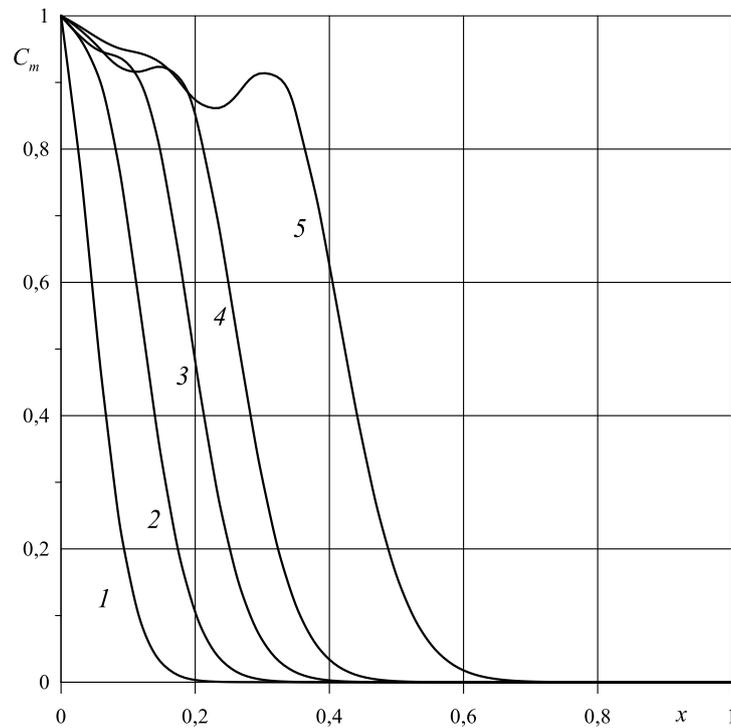


Рисунок 3.11. Зависимость распределения мобильной фазы от координаты x в момент времени $t = 0.001$ при разных числах Пекле: 1 – $Pe = 100$, 2 – $Pe = 300$, 3 – $Pe = 500$, 4 – $Pe = 700$, 5 – $Pe = 1200$

Численное моделирование для разных чисел Пекле (рисунок 3.11) показывает, что с ростом этого параметра характерное проседание линий тока по-прежнему возникает после падения скорости прокачки в результате закупорки каналов, но этот излом линий тока сдвигается вглубь образца. Также вполне закономерно получается, что по мере увеличения числа Пекле концентрационный фронт движется более быстро. Рост скорости движения даже на начальном этапе обуславливает в дальнейшем более быстрое распространение как мобильной, так и иммобильной примеси.

3.1.5. Два предельных случая. Аналитическое решение

Важным моментом является исследование рассматриваемой системы уравнений на возможность получения хоть какого-то аналитического решения. Рассмотрим систему безразмерных уравнений, состоящую из эволюционных уравнений для концентраций мобильной и иммобильной

компонентов, закона Дарси, уравнения непрерывности и уравнения Козени – Кармана в терминах поровой скорости:

$$\partial_t(c_m + c_i) = -(\bar{u}\nabla)c_m + \Delta c_m, \quad (3.16)$$

$$\partial_t c_i = a c_m (q_0 - c_i) - b c_i, \quad (3.17)$$

$$\frac{\bar{u}}{\kappa(\phi)} + \text{Rr} c_m \bar{j} = -\text{Pe} \nabla P, \quad \text{div} \bar{u} = 0, \quad (3.18)$$

$$\kappa(\phi) = \phi^3 / (1 - \phi)^2, \quad \phi = \phi_0 - C_0 c_i. \quad (3.19)$$

Для получения аналитического решения рассмотрим одномерную задачу. В качестве первого шага пренебрежем влиянием силы тяжести, таким образом система примет следующий вид:

$$\partial_t(c_m + c_i) = -(\bar{u}\nabla)c_m + \Delta c_m, \quad (3.20)$$

$$\partial_t c_i = a c_m (q_0 - c_i) - b c_i, \quad (3.21)$$

$$\frac{\bar{u}}{\kappa(\phi)} = -\text{Pe} \nabla P, \quad \text{div} \bar{u} = 0, \quad \bar{u} = (u_x, 0, 0), \quad (3.22)$$

$$\kappa(\phi) = \phi^3 / (1 - \phi)^2, \quad \phi = \phi_0 - C_0 c_i. \quad (3.23)$$

При одномерном движении скорость не зависит от координаты и будет являться только функцией времени:

$$u_x = u_x(t), \quad (3.24)$$

однако, поля давления, пористости, проницаемости и концентраций являются функциями как координаты, так и времени:

$$p = p(x, t), \quad (3.25)$$

$$\phi = \phi(x, t), \quad \kappa = \kappa(x, t), \quad (3.26)$$

$$c_m = c_m(x, t), \quad c_i = c_i(x, t). \quad (3.27)$$

Таким образом, уравнение (3.20) становится линейным, но с переменными коэффициентами. Переобозначим u_x как u и подставим уравнение (3.23) в уравнение (3.22), полагая $C_0 = 1$:

$$u = -\text{Pe} \frac{(\phi_0 - c_i)^3}{(1 - \phi_0 + c_i)^2} \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (3.28)$$

В данном случае не представляется возможным применить разделение переменных, поэтому исключим скорость, применив дивергенцию к уравнению (3.28):

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \text{Pe} \left(\frac{(\phi_0 - c_i)^3}{(1 - \phi_0 + c_i)^2} \right)' \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{(\phi_0 - c_i)^3}{(1 - \phi_0 + c_i)^2} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = 0, \quad (3.29)$$

где штрихом для краткости также обозначим производную по координате.

Как уже было отмечено, скорость u является функцией только времени. В то же время концентрация мобильной компоненты и давление являются функциями координаты и времени, но их нельзя представить следующим образом:

$$c_i \neq \Sigma(x)\tau(t), \quad (3.30)$$

$$p \neq \pi(x)T(t). \quad (3.31)$$

Уравнение для давления является существенно нелинейным в следствие того, что проницаемость сама является неизвестной величиной, поэтому выражение для концентрации иммобильной компоненты и давления не допускают разделение переменных. Продифференцируем уравнение (3.29):

$$\frac{3(\phi_0 - c_i)^2 (-c_i')}{(1 - \phi_0 + c_i)^2} p' - \frac{2(\phi_0 - c_i)^3 c_i'}{(1 - \phi_0 + c_i)^3} p' + \frac{(\phi_0 - c_i)^3}{(1 - \phi_0 + c_i)^2} p'' = 0, \quad (3.32)$$

и произведем перегруппировку:

$$\frac{c_i' p' (3 + c_i - \phi_0)}{(1 - \phi_0 + c_i)} - (\phi_0 - c_i) p'' = 0. \quad (3.33)$$

Таким образом, приходим к дифференциальному уравнению для давления. Если решение для иммобильного компонента каким-то образом найдено, то с точки зрения теории дифференциальных уравнений – это будет уравнение второго порядка для давления с переменными коэффициентами.

Принципиально данное уравнение можно решить методом вариации постоянной [118].

Рассмотрим первый предельный случай, при котором скорость u стремится к нулю, что соответствует большому времени эксперимента. В этом случае, если безразмерная десорбция является функцией скорости, то она аналогично приближается к нулю. В данном случае основным механизмом распространения иммобильной концентрации будет являться диффузия. Рассматриваемая система уравнений сведется к двум уравнениям для мобильной и иммобильной фаз:

$$\partial_t(c_m + c_i) = \Delta c_m, \quad (3.34)$$

$$\partial_t c_i = a c_m (q_0 - c_i). \quad (3.35)$$

Выразим концентрацию мобильной компоненты из уравнения (3.35):

$$c_m = \frac{1}{a(q_0 - c_i)} \partial_t c_i. \quad (3.36)$$

Подставим (3.36) в уравнение (3.34) и введем обозначение $c_i = c$:

$$\frac{1}{a} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\dot{c}}{q_0 - c} \right) + \dot{c} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\dot{c}}{q_0 - c} \right), \quad (3.37)$$

где точкой обозначим дифференцирование по времени. Таким образом, мы получили нелинейное уравнение в частных производных, которое после дифференцирования и приведения подобных слагаемых имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \dot{c} + \frac{1}{a} \frac{\ddot{c}}{(q_0 - c)} + \frac{1}{a} \frac{\dot{c}^2}{(q_0 - c)^2} &= \frac{1}{a} \frac{\dot{c}_{xx}}{(q_0 - c)} + \\ &+ \frac{1}{a} \frac{\dot{c} c_{xx}}{(q_0 - c)^2} + \frac{2}{a} \frac{\dot{c} c_x^2}{(q_0 - c)^3} + \frac{2}{a} \frac{\dot{c}_x c_x}{(q_0 - c)^2}. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Домножим на знаменатель в третьей степени:

$$\begin{aligned} a(q_0 - c)^3 \dot{c} + (q_0 - c)^2 \ddot{c} + (q_0 - c) \dot{c}^2 &= (q_0 - c)^2 \dot{c}_{xx} + \\ &+ (q_0 - c) \dot{c} c_{xx} + 2 \dot{c} c_x^2 + 2(q_0 - c) \dot{c}_x c_x. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Линеаризуем уравнение (3.39), предполагая, что $c \rightarrow 0$:

$$aq_0^2\dot{c} + \ddot{c} = \dot{c}_{xx}, \quad (3.40)$$

и проинтегрируем один раз по времени:

$$aq_0^2c + \dot{c} = c_{xx} + f(x). \quad (3.41)$$

Уравнение (3.41) в своей основе – это уравнение параболического типа. По смыслу $f(x)$ должна иметь ступенчатый вид, т.е. представлять собой тета-функцию. Из уравнения (3.35) вытекает, что при $x = 0$ значение \dot{c} равно aq_0 , при остальных значениях координаты значение этой функции равно нулю. Таким образом, из уравнения (3.41) следует, что:

$$f(0) = aq_0, \quad f(x \neq 0) = 0. \quad (3.42)$$

Для решения уравнения (3.41) необходимо 2 краевых условия: первым будет являться нулевое значение функции на бесконечности, а второе следует из уравнения (3.36):

$$c = q_0(1 - e^{-at}). \quad (3.43)$$

Рассмотрим второй предельный случай, согласно которому:

$$u \frac{\partial c_m}{\partial x} \gg \frac{\partial^2 c_m}{\partial x^2} \quad (3.44)$$

В этом случае основным механизмом распространения примеси будет являться конвективный перенос. Таким образом, приходим к следующей системе уравнений:

$$\partial_t(c_m + c_i) = -u \frac{\partial c_m}{\partial x}, \quad (3.45)$$

$$\partial_t c_i = ac_m(q_0 - c_i). \quad (3.46)$$

Выразим концентрацию мобильной фазы из уравнения (3.46):

$$c_m = \frac{\dot{c}_i}{a(q_0 - c_i)}, \quad (3.47)$$

и подставим в уравнение (3.45). Проведя дифференцирование и приводя подобные, получим следующее волновое уравнение для иммобильной фазы:

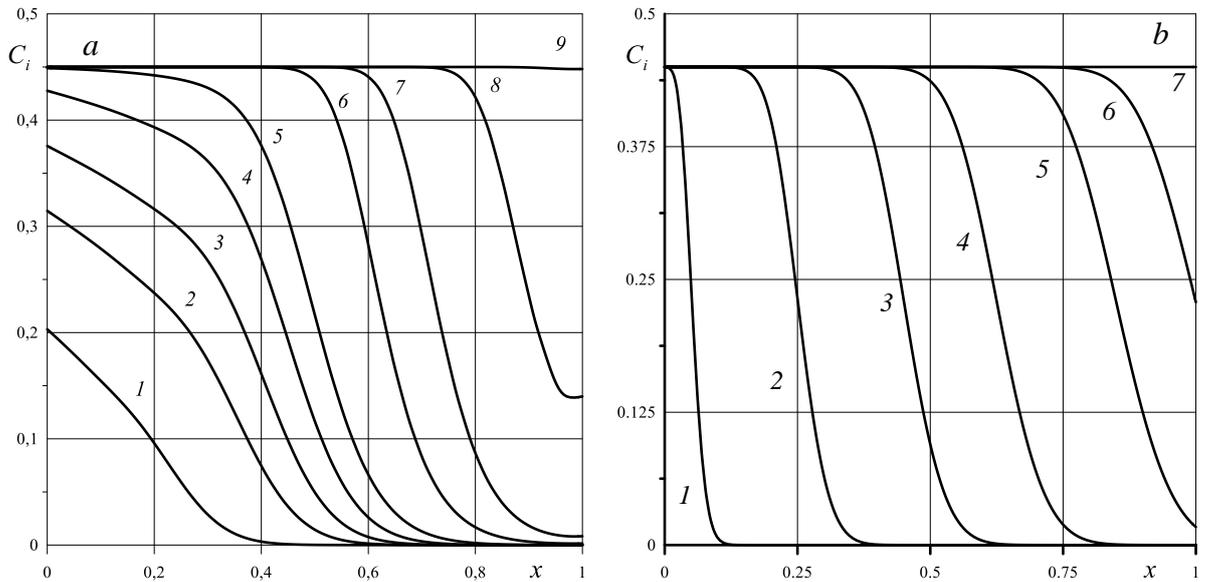
$$\dot{c} = -uc_x + f(x). \quad (3.48)$$

При этом все рассуждения для функции $f(x)$ аналогичны первому предельному случаю.

Решим одноволновое уравнение (3.48) численно методом конечных разностей на постоянной по пространству сетке, таким образом получим следующее выражение для определения c на новом шаге по времени:

$$c_i^{n+1} = c_i^n - u_i^n \cdot \frac{c_{i+1}^n - c_{i-1}^n}{2\Delta x} c_x + f(x). \quad (3.49)$$

Как видно из рисунка 3.12, решения системы (3.16) – (3.19) и решение уравнения (3.49) на больших временах отличаются друг от друга незначительно. Максимальное отклонение наблюдается в “хвостах” графиков. На малых временах решение линеаризованного волнового уравнения, конечно, сильно отличается от того, что дает полная нелинейная задача, для которой характерна конкуренция различных механизмов переноса, что и продемонстрировало численное моделирование.



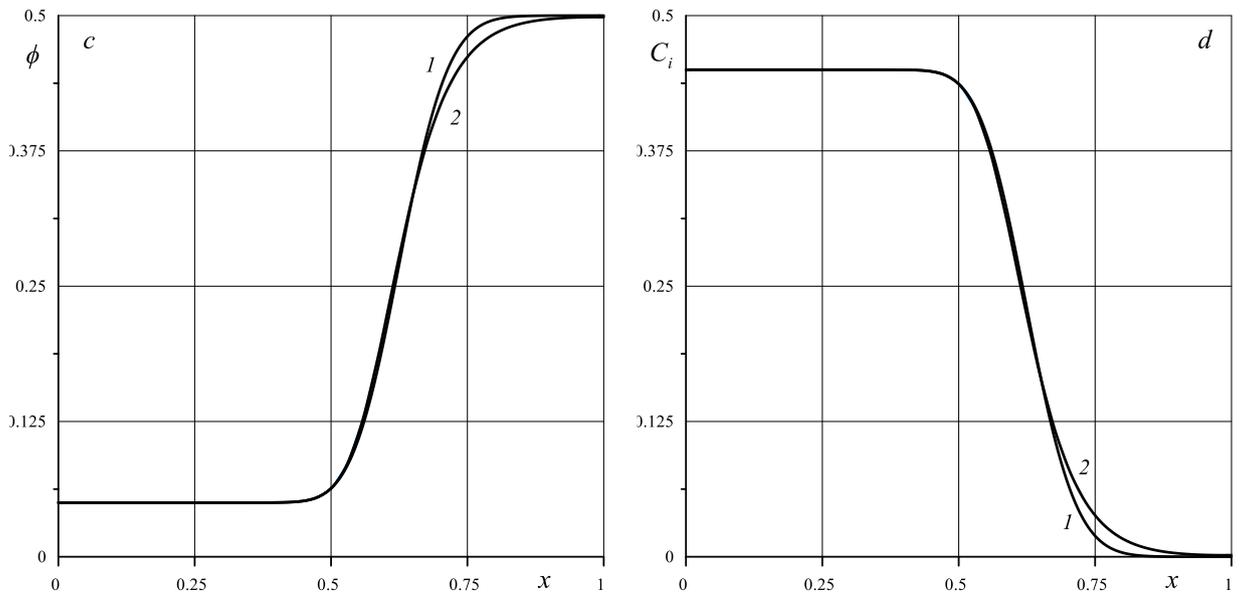


Рисунок 3.12. *a)* – распределение концентрации immobileй фазы вдоль оси x в моменты времени: 1 – 0.001, 2 – 0.002, 3 – 0.003, 4 – 0.005, 5 – 0.01, 6 – 0.05, 7 – 0.1, 8 – 0.2, 9 – 0.3; *b)* – эволюция фронта immobileй компонента, полученная решением уравнения (3.49), в следующие моменты времени: 1 – 0.001, 2 – 0.005, 3 – 0.01, 4 – 0.05, 5 – 0.15, 6 – 0.25, 7 – 0.3; *c)* и *d)* – сравнение результатов численного моделирования для пористости и immobileй фазы при $t = 0.05$: 1 – решение уравнения (3.49), 2 – решение полной системы уравнений фильтрации

3.2. Влияние малых возмущений на динамику мобильной примеси и эволюция распределения immobileй компонента

Рассмотрим еще один важный вопрос, крайне актуальный для стабильного воспроизведения технологического процесса. Ранее при постановке задачи предполагалось, что на входе в образец концентрация мобильного компонента однородна по высоте и равна C_0 . Совершенно очевидно, что в реальных условиях производства это требование трудновыполнимо. Нетрудно предположить, что разнообразные неконтролируемые неоднородности полей на входе в образец могут приводить к развитию различного рода неустойчивостям и неожиданным

последствиям [119, 120]. В частности, известно, что при течении многокомпонентных несмешивающихся жидкостей в пористых средах развитие малых возмущений может приводить к самоорганизации системы и образованию трехмерных пальцеобразных структур, причиной возникновения которых является так называемая морфологическая неустойчивость границ раздела.

Таким образом, ниже будут представлены результаты дополнительного численного исследования, которое было выполнено с целью моделирования эволюции малых возмущений, искусственно вносимых в поток на входе. Пусть теперь на левой границе поле концентрации мобильного компонента неоднородно. Следуя методике исследования на устойчивость, будем описывать распределение концентрации гармонической функцией

$$c_m|_{x=0} = C_0(1 + A\sin(2\pi ny)). \quad (3.50)$$

Здесь n – целое число, характеризующее периодичность концентрации на входе, A – амплитуда периодического возмущения. Расчеты показывают, что на начальном этапе по времени неоднородности поля концентрации на входе сильно искажают распределение иммобильного компонента.

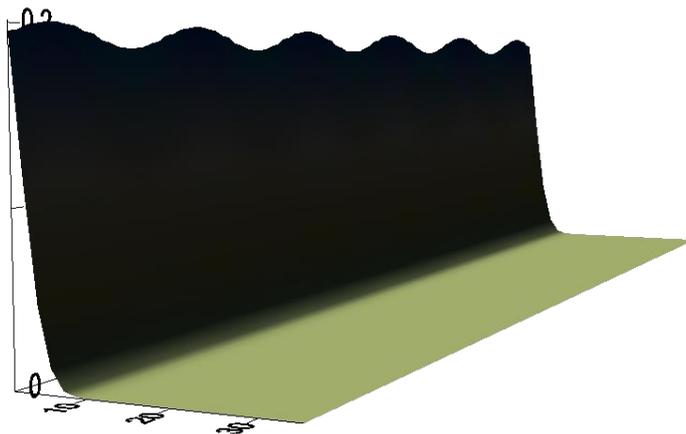


Рисунок 3.13. Двумерное поле концентрации иммобильной фазы в момент времени $t = 0.001$ при следующих значениях параметров: $R_p = 30$, $Re = 800$, $a = 600$, $b = 20$, $C_0 = 1.0$, $\phi_0 = 0.5$, $q_0 = 0.45$, $P_2 = 1$, $P_1 = 0$

Однако на больших временах, когда система выходит на насыщение, все неоднородности примеси сглаживаются за счет диффузии и система “забывает” о внесенных ранее в поток возмущениях. Из рисунка 3.13 видно, что на левой границе в момент времени $t = 0.001$ наблюдается сильно неоднородное (возмущенное) поле концентрации. Уже на следующем этапе в момент времени $t = 0.009$ на профиле концентрации начинает формироваться более ровная “полочка” (рисунок 3.14), при этом неоднородности начинают постепенно сглаживаться в поперечном потоку направлении.

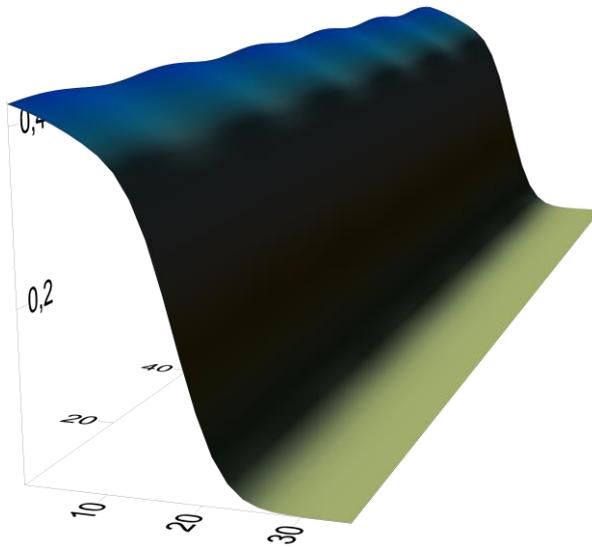


Рисунок 3.14. Поверхность поля концентрации иммобильной фазы в двух измерениях в момент времени $t = 0.009$ при следующих значениях безразмерных параметров: $R_p = 30$, $Re = 800$, $a = 600$, $b = 20$, $C_0 = 1.0$, $\phi_0 = 0.5$, $q_0 = 0.45$, $P_2 = 1$, $P_1 = 0$

В последующие моменты времени исходная периодичность в поле концентрации на левой границе постепенно стирается. Распределение иммобильного компонента выравнивается, т.к. его концентрация все равно не может превышать пороговое значение насыщения. Иными словами, вносимые в поток возмущения не нарастают, а наоборот затухают с течением времени. Причем удивительно, но при умеренном варьировании амплитуды и периодичности возмущения поле тяжести не усиливает начальные возмущения, вносимые в распределение мобильной фазы, которая

представляет собой более тяжелый по плотности компонент, нежели несущая жидкость. В результате можно прийти к заключению, что при реализации технологического процесса фактор недостаточно гомогенизированного в начальный момент времени коллоидного раствора не может сыграть решающей роли при формировании неоднородностей в поле концентрации иммобильного компонента как по высоте, так и в поперечном сечении образца. Численное моделирование показывает, что рассматриваемая диссипативная система с течением времени “забывает” о неоднородных начальных условиях и довольно быстро выходит на установившийся режим постепенного движения концентрационного фронта к правой границе расчетной области.

На рисунках 3.15, 3.16 представлена динамика движения концентрационного фронта на разной высоте среза. Один срез отвечает максимуму распределения (3.50), второй – минимуму. Видно, что хоть какая-то заметная разница в скорости движения фронта и форме концентрационного профиля имеет место только на начальном этапе ($t = 0.001$).

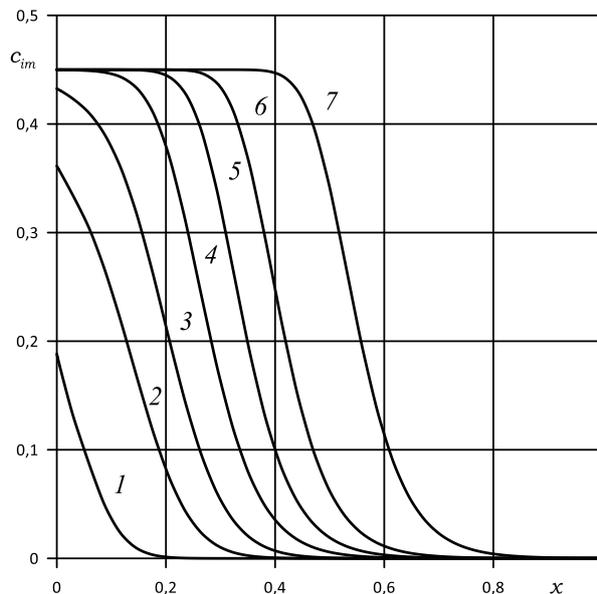


Рисунок 3.15. Распределение концентрации иммобильной фазы в точке минимума на высоте $y = 2.5$ при $Re = 200$, $A = 0.05$, $n = 5$ в разные моменты времени: 1 – 0.001, 2 – 0.003, 3 – 0.006, 4 – 0.015, 5 – 0.03, 6 – 0.05, 7 – 0.1

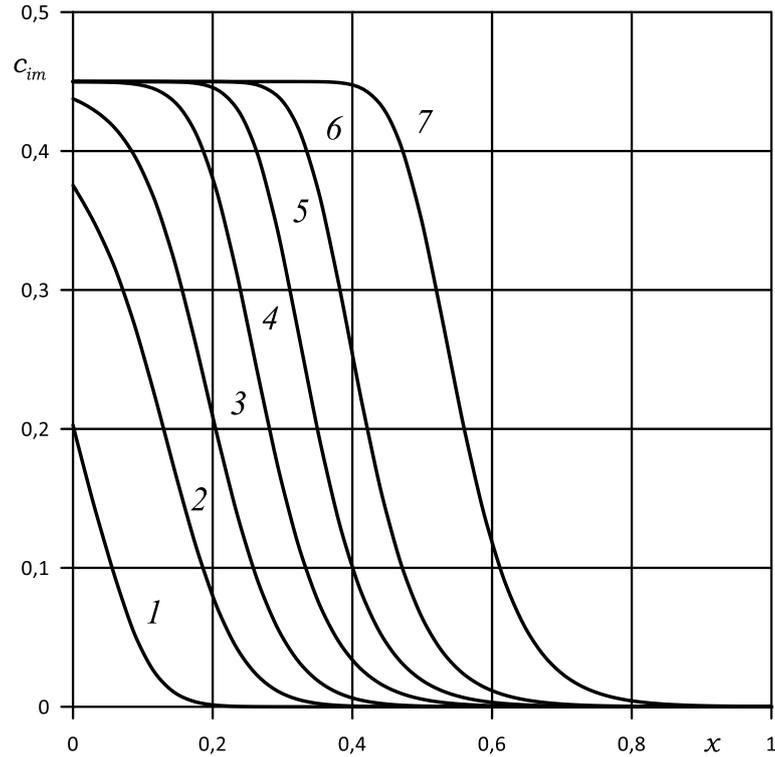


Рисунок 3.16. Распределение концентрации иммобильной фазы в точке максимума на высоте $y = 3$ при $Pe = 200$, $A = 0.05$, $n = 5$ в разные моменты времени: 1 – 0.001, 2 – 0.003, 3 – 0.006, 4 – 0.015, 5 – 0.03, 6 – 0.05, 7 – 0.1

Кривые 2-7 для всех последующих моментов времени на рисунках 3.15 и 3.16 практически неотличимы друг от друга. При увеличении числа Пекле возмущения концентрационного поля мобильного компонента проникают глубже в пористый материал, но все равно на больших временах они затухают с течением времени (рисунок 3.17). Таким образом, можно прийти к выводу, что интенсивность прокачки, по крайней мере, в рассматриваемом диапазоне параметров, не влияет на эволюцию конечно-амплитудных возмущений в пористом материале.

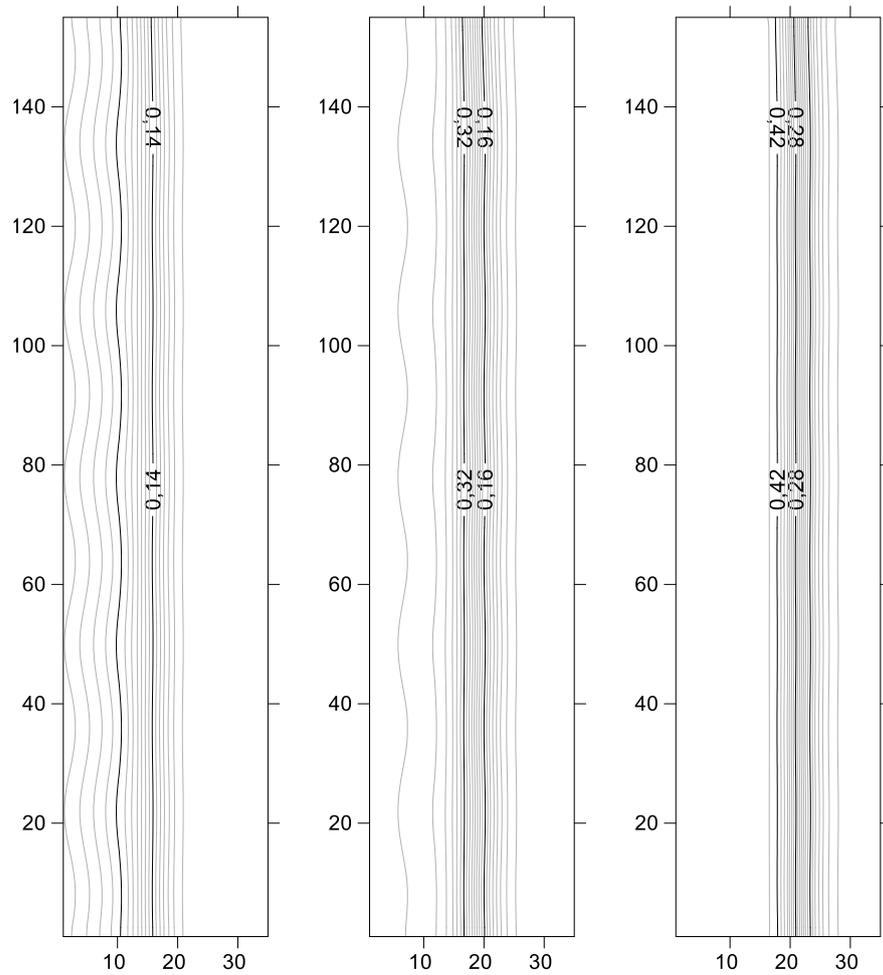


Рисунок 3.17. Изолинии полей концентрации иммобильной фазы при достаточно большом числе Пекле $Pe = 800$, $A = 0.05$, $n = 5$ в разные моменты времени $t = 0.002$ (слева), $t = 0.009$ (в центре), $t = 0.05$ (справа)

3.3. Влияние критической скорости отрыва

Рассматриваемые эффекты укручения концентрационного фронта в распределении иммобильного компонента сильно зависят от размера и природы частиц. Однако от этих параметров сильно зависит значение критической скорости u_c . Данную зависимость чрезвычайно сложно сходк установить, поэтому произведем перебор значений этого параметра и представим результаты численного моделирования для некоторых характерных значений критической скорости: $u_c = 210$, 300 и 500. В ходе численного моделирования этот выбор навязывается числом Пекле, которое зависит от приложенного градиента давления и дает начальную скорость

течения $u_x \sim Re/2$. Ее величина должна превосходить u_c , если требуется, чтобы в уравнении (3.9) работало десорбционное слагаемое для иммобильного компонента. Первые два значения $u_c = 210$ и 300 выбираются так, чтобы при прокачке, по крайней мере, на ее начальном этапе, десорбция бы присутствовала. Значение $u_c = 500$ для используемых чисел Пекле соответствует ситуации, когда поведение системы изучается в отсутствие десорбции с самого начала фильтрации. Важно отметить, что при переходе к размерным величинам для указанного выше коэффициента диффузии и толщины слоя (скорость измеряется в единицах D/L) это дает весьма малое для критической скорости значение порядка $5 \cdot 10^{-3}$ мм/с. Для рассматриваемых пористых сред это достаточно разумное значение. Физически значение u_c отвечает скорости фильтрации, при которой происходит отрыв наночастицы потоком, который, собственно, и придает дополнительную энергию активации для десорбционного акта. Это значение хорошо 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 стенками пор. Оценка величины критических напряжений была получена в работе [121]. Согласно выводам, которые были сделаны в этой работе, критические напряжения для различных сочетаний материалов частицы и стенки имеют порядок $\sim 10^{-2}$ Па, что для поры размером $\sim 10^{-5}$ м, соответствует диапазону скоростей $10^{-2} \div 10^{-3}$ мм/с.

Достаточно закономерным является вывод, согласно которому концентрационный фронт иммобильного компонента для меньшего значения u_c движется, в конечном счете, быстрее, нежели при больших значениях этого параметра. Семейство кривых для распределения осевшего компонента на рисунке 3.18, отвечающее моменту времени $t = 0.1$, показывает, что на больших временах заполнение пор идет значительно быстрее именно при меньших значениях критической скорости.

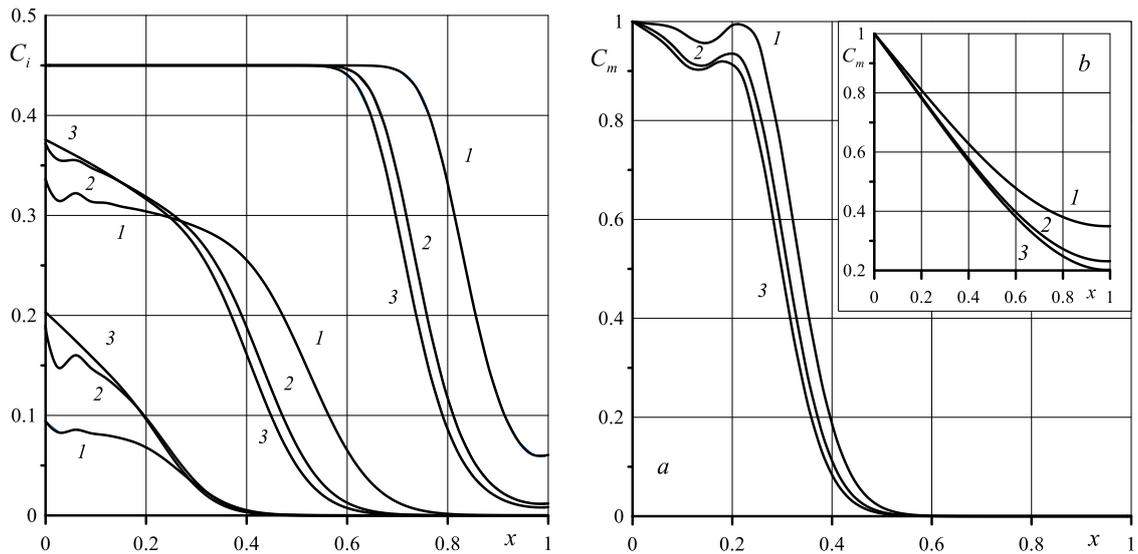


Рисунок 3.18. Слева: эволюция фронта иммобильной фазы при $t = 0.001$, 0.003 , 0.1 . Справа: форма фронта мобильной фазы в моменты времени: а) $t = 0.001$, б) $t = 0.3$. Номера кривых на обоих рисунках отвечают: 1 – $u_c = 210$, 2 – $u_c = 300$, 3 – $u_c = 500$

Дело в том, что 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 в любой момент времени (рисунок 3.18 справа, фрагменты *a* и *b*). Как на умеренных, так и больших временах кривые 3, 2 и 1 в соответствующем порядке располагаются одна за другой так, что меньшее значение u_c отвечает большему значению концентрации мобильного компонента. Вследствие конкуренции конвективного и адсорбционно-десорбционного механизмов концентрация иммобильного компонента ведет себя несколько иначе. Она не следует синхронно за концентрацией мобильного компонента, т.к. по совокупности сложным образом зависит от обоих факторов, как конвективного переноса, так и адсорбции-десорбции.

Сначала на входе концентрация иммобильного компонента меньше для $u_c = 210$, чем при больших значениях этого параметра, т.к. активно идет отрыв частиц от стенки. В результате примесь гораздо интенсивнее заходит внутрь массива, поэтому там концентрация иммобильного компонента при

этом значении u_c имеет большее значение. Иными словами, 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. в итоге он движется быстрее всех.

Распределения пористости и проницаемости среды согласованно следуют за полем концентрации иммобильного компонента (рисунок 3.19) и отражают сложную конкуренцию адсорбции-десорбции и конвективного переноса.

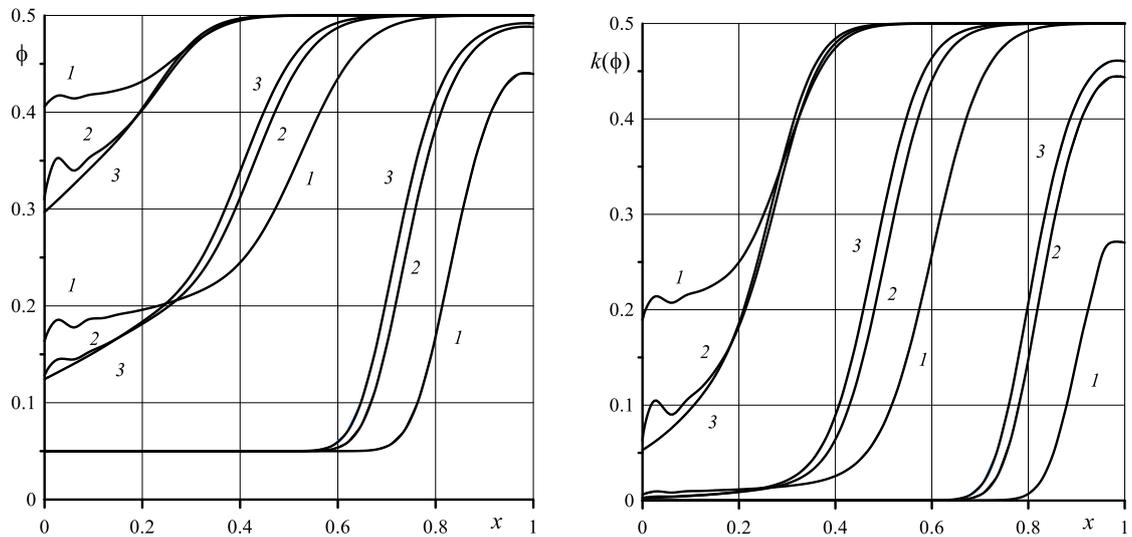


Рисунок 3.19. Эволюция полей пористости (слева) и проницаемости (справа) в поперечном сечении для моментов времени: $t = 0.001, 0.003, 0.1$. Номера кривых на обоих рисунках соответствуют следующим значениям критической скорости: 1 – $u_c = 210$, 2 – $u_c = 300$, 3 – $u_c = 500$

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. Далее десорбция прекращается во всех трех случаях, адсорбция максимально усиливается, и концентрационный фронт при меньшем значении u_c продолжает двигаться быстрее других, что приводит к меньшему времени насыщения образца наночастицами.

3.4. Рамки применимости рассматриваемой модели

В изотермической технологии доставки связующего путем пропитки пористого материала наносuspensionями объективно имеет место широкий разброс по размерам частиц. Оценим границы применимости теоретического подхода на примере пропитки углеродного композитного материала взвесьями, содержащими наночастицы тугоплавкого материала в виде диборида циркония. В водноспиртовых растворах эти частицы при определенных размерах образуют коллоидный раствор и активно взаимодействуют со стенками пор углеродного материала по механизму Ван-дер-Ваальса [105]. Потенциальная энергия взаимодействия за счет сил Ван-дер-Ваальса описывается следующей формулой:

$$E_v = \frac{A}{6} \left[\frac{a}{h} + \frac{a}{h+2a} + \ln \left(\frac{h}{h+2a} \right) \right]. \quad (3.53)$$

Здесь h – расстояние от поверхности частицы до стенки, A – константа Гамакера, которая учитывает природу взаимодействующих сил, a – радиус частицы. Если частица подходит к стенке на расстояние равное по порядку величины размеру молекул жидкости, то в этом случае $h \sim 0.5 \cdot 10^{-9}$ м. В указанном приближении радиус частицы много больше расстояния до стенки ($a \gg h$), поэтому уравнение (3.53) может быть упрощено:

$$E_v \approx \frac{A a}{6 h}. \quad (3.54)$$

Для оценки константы Гамакера при взаимодействии диборида циркония и углеродного волокна воспользуемся выражением [105]:

$$A = \frac{27 E_1 E_2}{32 E_1 + E_2} \frac{(\varepsilon_1 - 1)(\varepsilon_2 - 1)}{(\varepsilon_1 + 2)(\varepsilon_2 + 2)}, \quad (3.55)$$

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. Вычислим константу Гамакера (3.55) на основании работы [122]. 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 на основании работы [123]. Для указанных значений энергий и диэлектрических проницаемостей константа Гамакера равна $A \approx 4 \cdot 10^{-20}$ Дж. Отметим, что отрыв частицы от стенки происходит благодаря двум факторам: тепловым флуктуациям и срыву частицы потоком. Оценим качественно энергию тепловых флуктуаций [124]. Из законов молекулярной физики следует, что

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

что примерно на порядок меньше константы Гамакера. 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 в ходе дальнейших рассуждений, т.к. энергия тепловых флуктуаций незначительна. Кинетическая энергия, которой обладает частица во внешнем потоке, может быть оценена следующим образом:

$$E_k = \frac{m_o V^2}{2} = \frac{4 \pi \rho a^3}{3} \left(\frac{\Delta P}{L} \frac{\kappa}{\eta \phi} \right)^2, \quad (3.56)$$

где m_o – масса частицы, V – ее фильтрационная скорость, определяющаяся из закона Дарси, ρ – плотность диборида циркония, ΔP – перепад давления при

прокачке, L – толщина образца, κ – проницаемость, η – вязкость несущей жидкости (водно-спиртовой раствор), ϕ – пористость среды. Таким образом, необходимо сопоставлять E_v и E_k , которые входят, соответственно, в формулы (3.54) и (3.56). Из условия баланса энергий $E_v \approx E_k$, получим оценку для порогового радиуса частицы:

$$\alpha = \sqrt{\frac{A}{4\pi\rho h} \frac{L\eta\phi}{\Delta P\kappa}}. \quad (3.57)$$

Подставим значения параметров, характерные для рассматриваемого процесса в (3.57): перепад давлений в ходе пропитки равен примерно 1 атм ($\Delta P = 10^5$ Па), толщина слоя – $L = 10^{-2}$ м, динамическая вязкость – $\eta = 10^{-6}$ Па·с, проницаемость – $\kappa = 10^{-14}$ м² (оценка по формуле Козени), пористость – $\phi = 0.3$, плотность диборида циркония – $\rho = 6$ г/см³, расстояние между частицей и твердой границей в пристеночном слое – $h = 0.5 \cdot 10^{-9}$ м, константа Гамакера – $A = 4 \cdot 10^{-20}$ Дж. В результате имеем $\alpha \approx 97 \cdot 10^{-9}$ м = 97 нм. На основании этой оценки можно сделать вывод, что модель фильтрации с учетом адсорбции частиц на порах композиционного материала применима, если частицы имеют радиус меньше, чем 100 нм. Применительно к рассматриваемым 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 агломераты. Для того чтобы в реальных опытах избежать образования кластеров, на практике используются специальные вещества – стабилизаторы, оптимальный подбор которых применительно к конкретной наножидкости выходит за рамки рассматриваемой физико-математической модели. Также необходимо учесть, что использование стабилизаторов может существенно изменить энергию взаимодействия частиц со стенками пор.

Глава 4. Изотермическая пропитка пористого материала в виде цилиндрического слоя

4.1. Краевая задача в цилиндрической системе координат

4.1.1. Постановка задачи

Иногда геометрическая форма стандартного изделия близка к цилиндрической (рисунок 4.1) с достаточно большим значением радиуса кривизны. Однако, еще одним типичным вариантом преформы является цилиндр квадратного сечения со скругленными углами. В данном случае игнорировать такой малый радиус кривизны границ вблизи углов уже нельзя. Соответственно, необходимо выяснить, к каким изменениям может привести фактор кривизны границ в процессе фильтрации. Таким образом, возникает задача численного моделирования пропитки пористого материала с цилиндрической симметрией.

Рассмотрим заготовку в цилиндрической системе координат, как показано на рисунке 4.1. Будем предполагать, что данная преформа сделана из однородного пористого материала. Изотермическая пропитка суспензией с наночастицами размера меньше 100 нм осуществляется за счет постоянного градиента давления ΔP (P_2 – давление внутри, P_1 – давление снаружи; $P_2 - P_1 > 0$) равно по порядку величины одной атмосфере. Система характеризуется цилиндрической симметрией: R_1 – внутренний, R_2 – внешний радиусы, H – высота цилиндрической преформы. Для описания течения жидкости в пористой среде с примесью по-прежнему будем использовать систему дифференциальных уравнений в приближении Дарси – Буссинеска. Кроме того, учитывается возможность осаждения частиц на стенках пор в соответствии с механизмом Ван-дер-Ваальса.

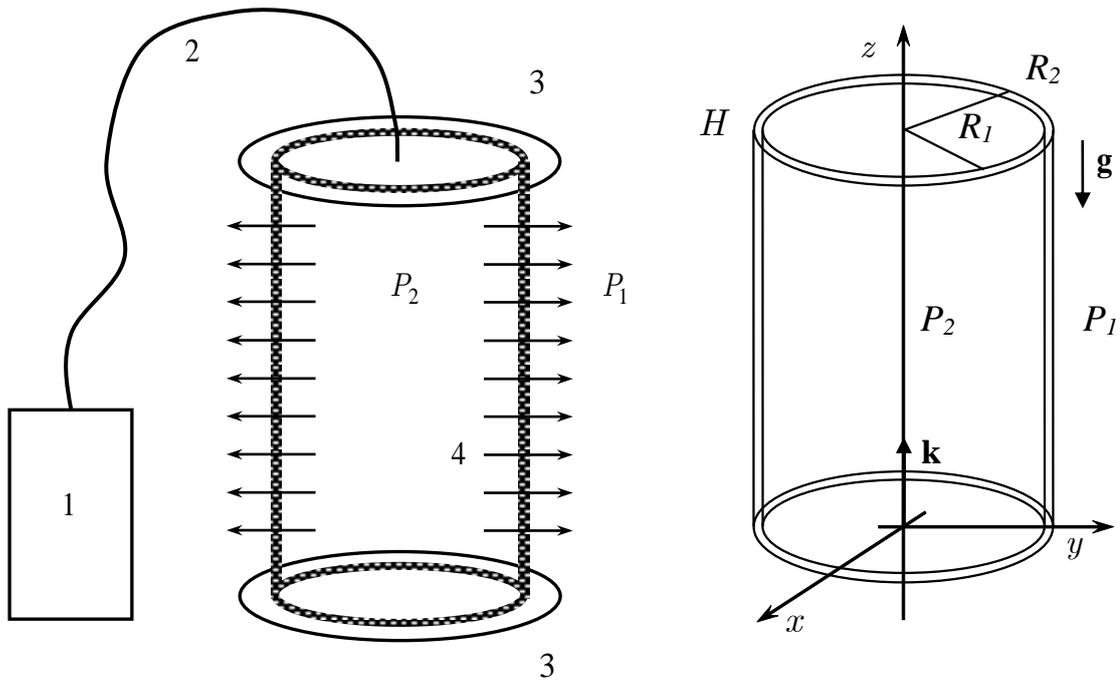


Рисунок 4.1. Слева: схема экспериментальной установки; 1 – резервуар с наножидкостью, 2 – подводящая система, 3 – герметичные крышки, 4 – изделие из пористой среды. Справа: геометрия задачи

Данные уравнения, учитывающие модифицированную МММ-модель и закупорку пор в соответствии с формулой Козени – Кармана для связи проницаемости и пористости, в терминах поровой скорости выглядят следующим образом:

$$\partial_t(c_m + c_i) = -(\bar{u}\nabla)c_m + D\Delta c_m, \quad (4.1)$$

$$\frac{\eta\phi_0}{\kappa(\phi)}\bar{u} + g c_m \beta \rho \bar{k} = -\nabla P, \quad \text{div}\bar{u} = 0, \quad (4.2)$$

$$\partial_t c_i = \alpha(c_m(q_0 - c_i) - \gamma(u_r - u_c)c_i), \quad (4.3)$$

$$\kappa(\phi) = \kappa_0 \phi^3 / (1 - \phi)^2, \quad \phi = \phi_0 - c_i, \quad (4.4)$$

где κ – проницаемость (функция пористости), \bar{u} – поровая скорость жидкости, P – давление, β – коэффициент концентрационного расширения, α – коэффициент массообмена, ρ – плотность жидкости, κ_0 – константа Козени

– Кармана, ϕ_0 – пористость чистой среды, γ – коэффициент описывающий обратное влияние потока на процессы адсорбции, g – ускорение свободного падения. Единичный вектор \vec{k} ориентирован вертикально вдоль оси симметрии z . (рисунок 4.1). Параметр q_0 концентрация насыщения пористой среды.

Обезразмерим и преобразуем систему уравнений (4.1) – (4.4) для цилиндрической системы координат. Проведем обезразмеривание, используя следующие переменные: $[\Delta r, \Delta z] = L = R_2 - R_1$, $[t] = L^2/D$, $[\vec{u}] = D/L$, $[P] = P_2 - P_1$, $[c, q_0] = C_0$, где r – радиальная, z – вертикальная координаты. Значение начальной концентрации на внутренней границе C_0 используется как единица измерения концентрации, P_2 и P_1 – это внутреннее и внешнее давления соответственно. В цилиндрической системе координат положение точки характеризуется радиальной r , аксиальной z и угловой φ координатами. Дифференциальные операторы для произвольного векторного поля $\vec{a}(r, \varphi, z)$ и скалярной функции $f(r, \varphi, z)$ записываются в следующей форме [125]:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{a} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r a_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial a_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{\partial a_z}{\partial z}, \\ \operatorname{grad} f &= \vec{e}_r \frac{\partial f}{\partial r} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \varphi} + \vec{e}_z \frac{\partial f}{\partial z}, \\ \Delta f &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}. \end{aligned}$$

Здесь $\vec{e}_r, \vec{e}_\varphi, \vec{e}_z$ – единичные базисные векторы, ортогональные друг другу.

Таким образом, после преобразований итоговая безразмерная система уравнений в цилиндрических координатах имеет следующий вид:

$$\partial_t (c_m + c_i) = -(\vec{u} \nabla) c_m + \Delta c_m, \quad (4.5)$$

$$\frac{\vec{u}}{\kappa(\phi)} + \operatorname{Rr} c_m \vec{k} = -\operatorname{Pe} \nabla P, \quad \operatorname{div} \vec{u} = 0, \quad (4.6)$$

$$\partial_t c_i = a c_m (q_0 - c_i) - b (u_r - u_c) c_i, \quad \kappa(\phi) = \phi^3 / (1 - \phi)^2, \quad \phi = \phi_0 - C_0 c_i. \quad (4.7)$$

Здесь a и b – безразмерные параметры, характеризующие интенсивность адсорбционных и десорбционных процессов соответственно, Pe – число Пекле, определяющее интенсивность прокачки, R_p – число Рэлея – Дарси, характеризующее влияние силы тяжести. Стоит отметить, что решается осесимметричная задача, поэтому все производные по угловой переменной φ обращаются в ноль.

Уравнение (4.6) с учетом несжимаемости несущей среды преобразуем в уравнение Пуассона для давления:

$$Pe\kappa(\phi)\left[\frac{\partial^2 p}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2}\right] = PeC_0\kappa'(\phi)\left(\frac{\partial c_i}{\partial r}\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial c_i}{\partial z}\frac{\partial p}{\partial z}\right) - \\ -Rp\left(\kappa'(\phi)c_m\frac{\partial\phi}{\partial z} + \kappa(\phi)\frac{\partial c_m}{\partial z}\right), \quad (4.8)$$

где:

$$\kappa'(\phi) = \frac{\partial\kappa}{\partial\phi} = \frac{\phi^2(3-\phi)}{(1-\phi)^3}. \quad (4.9)$$

Дополним систему уравнений (4.5), (4.7), (4.8) граничными условиями в безразмерной форме:

$$u_r|_{r=R_1} = -k\left(\phi|_{r=R_1}\right)Pe\partial_r p|_{r=R_1}, \quad u_z|_{z=0,h} = 0, \quad (4.10)$$

$$c_m|_{r=R_1} = C_0, \quad \partial_r c_m|_{r=R_2} = 0, \quad \partial_z c_m|_{z=0,h} = 0, \quad (4.11)$$

$$p|_{r=R_1} = 1, \quad p|_{r=R_2} = 0, \quad \partial_z p|_{z=0,h} = -\frac{Rp}{Pe}c_m|_{z=0,h}, \quad (4.12)$$

где h – безразмерная высота. С точки зрения математики краевая задача (4.5), (4.7), (4.8), (4.10) – (4.12) не сильно отличается от задачи в декартовой системе координат. Разница заключается в том, что теперь имеем систему дифференциальных уравнений в частных производных с переменными коэффициентами.

4.1.2. Описание численной процедуры

Система уравнений в частных производных (4.5), (4.7), (4.8) с граничными условиями (4.10) – (4.12) была решена методом конечных разностей на пространственной сетке с постоянным шагом. Вычислительная сетка содержала 45 узлов по горизонтали и 205 узлов по вертикали. Выбор данного количества узлов был обусловлен анализом сходимости численного метода (см. рисунок 4.2, таблицы 4.1 и 4.2). Алгоритм был разработан в соответствии с явной схемой. Числовой код был написан с помощью языка программирования Fortran-90. Для решения уравнения Пуассона для давления (4.8) был использован метод последовательной верхней релаксации. Величина временного шага была подобрана таким образом, чтобы обеспечить устойчивость численного счета. Односторонние и центральные разности использовались для аппроксимации производных по времени и координатам соответственно.

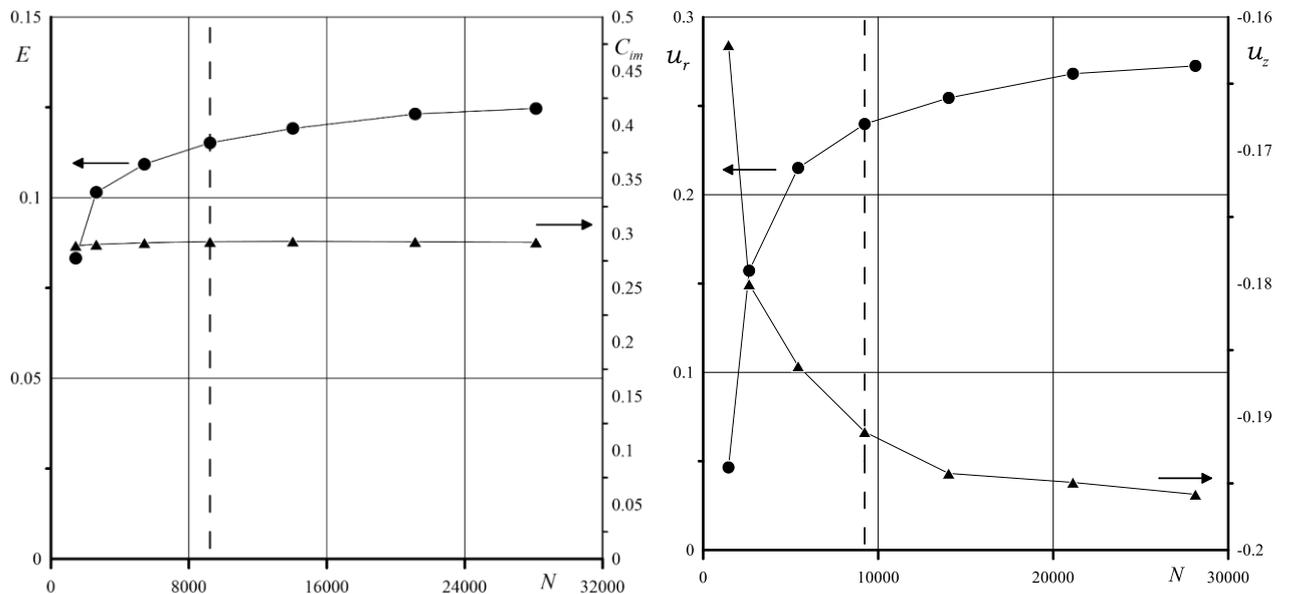


Рисунок 4.2. Зависимость значений концентрации иммобильной примеси, полной энергии (слева) и компонент скорости (справа) от числа узлов сетки для цилиндрической системы координат

Таблица 4.1. Сходимость метода

Число узлов сетки (L/H)		u_r	u_z	Относительная ошибка для u_r и u_z	
1	17/85	0.046500	-0.162091	2.3815151	0.1107182
2	25/105	0.1572395	-0.1800376		
3	35/155	0.215067	-0.186196	0.3677648	0.0342043
				0.11500311	0.026492
4	45/205	0.239800	-0.191128	0.06127565	0.01633628
5	55/255	0.2544939	-0.1942507		
6	65/325	0.268119	-0.194928	0.0535393	0.00348909
				0.016505	0.00461621
7	75/375	0.272545	-0.195828		

Таблица 4.2. Сходимость метода

Число узлов сетки (L/H)		C_{im}	E/N	Относительная ошибка для C_{im} и E	
1	17/85	0.2890365	0.0832663	0.0059392	0.2184969
2	25/105	0.2903342	0.101459		
3	35/155	0.2917566	0.1092803	0.0184534	0.0770805
				0.018734	0.0540549
4	45/205	0.2927693	0.1151875	0.010395	0.0344472
5	55/255	0.2931274	0.1191554		

				-0.013860	0.03361345
6	65/325	0.2926615	0.123160		
7	75/375	0.2921676	0.124706	-0.0393391	0.0125549

4.2. Обсуждение результатов

Аналогично задаче, решенной в декартовой системе координат, первоначально рассмотрим двумерные векторные поля скоростей в разные моменты времени (рисунок 4.3).

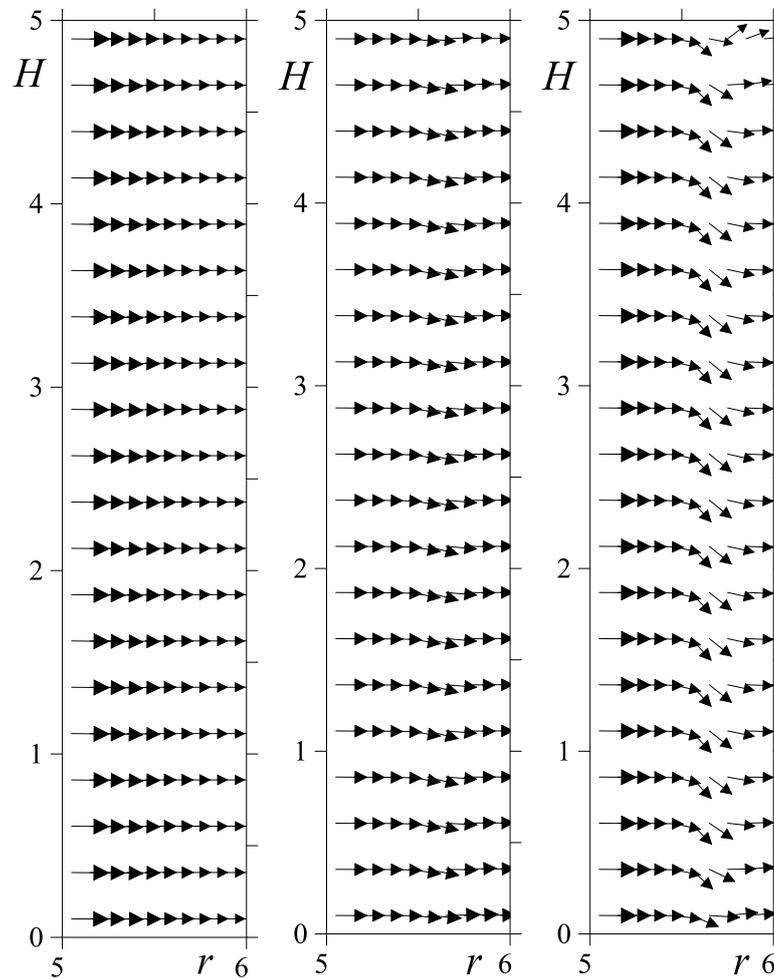


Рисунок 4.3. Поля скорости в разные моменты времени: $t = 0.001$, $t = 0.005$, $t = 0.01$ для следующих значений безразмерных параметров: $R_p = 30$, $Pe = 800$, $u_c = 300$, $a = 600$, $b = 20$, $C_0 = 1.0$, $\phi_0 = 0.5$, $q_0 = 0.45$, $P_1 = 0$, $P_2 = 1$

Расчеты проводились для фиксированных значений безразмерных параметров. Эти поля позволяют нам оценить влияние силы тяжести на поток. Сила тяжести начинает постепенно искривлять поле скорости даже при малых значениях числа Рэлея – Дарси. С увеличением скорости прокачки этот эффект уменьшается, но на больших временах, когда скорость фильтрации снижается из-за закупорки пор, этот эффект все равно проявляется.

По мере того, как жидкость постепенно проникает вглубь пористой среды, примесь постепенно оседает в порах материала во время фильтрации. Происходит быстрая закупорка, а значение скорости опять резко уменьшается почти на два порядка (рисунок 4.4). Снижение скорости происходит в течение $t = 0.0015$ (25 мин), но, как показывают расчеты, скорость не убывает до нуля. Процесс фильтрации медленно продолжается в течение длительного времени вплоть до $t = 1$ (72 часа), т.е. до тех пор, пока заготовка не будет полностью насыщена.

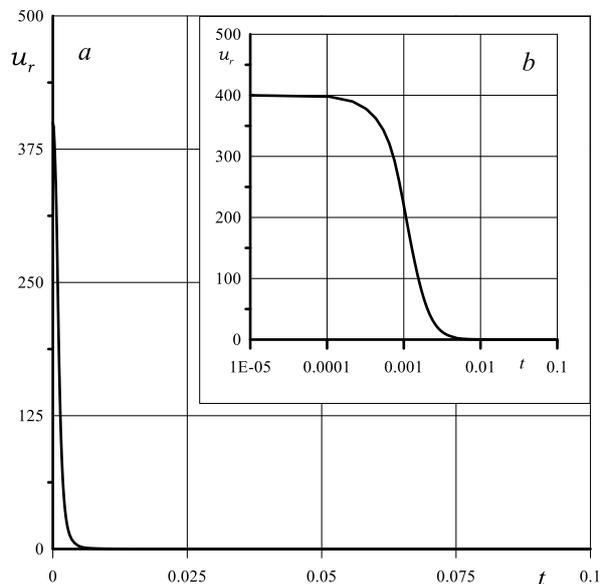


Рисунок 4.4. *a)* – изменение радиальной компоненты скорости фильтрации со временем. Расчет соответствует следующим значениям безразмерных параметров: $r = 5.5$, $z = 2.5$, $R_p = 30$, $Pe = 800$, $u_c = 300$, $a = 600$, $b = 20$, $C_0 = 1.0$, $\phi_0 = 0.5$, $q_0 = 0.45$, $P_0 = 0$, $P_1 = 1$; *b)* – фрагмент временной зависимости радиальной компоненты скорости при тех же значения параметров

Эволюция поля мобильного компонента является одной из главных характеристик для анализа картины заполнения пор. Как показывают результаты, качественно, поведение в цилиндрической системе координат, аналогично тому, что наблюдается в декартовой, а именно: профиль концентрации мобильной фазы вблизи входной границы имеет немонотонное поведение со временем (рисунок 4.5). В некоторой фиксированной точке вблизи левой границы на расстоянии около 0.2 от общей толщины слоя, концентрация мобильной примеси сначала довольно быстро возрастает, а затем поры начинают постепенно опустошаться. Но затем снова наблюдается её увеличение. На данном этапе происходит рост концентрации мобильной фазы до состояния полного насыщения. Этот эффект объясняется конкуренцией между механизмами конвективного переноса и адсорбции. На начальном этапе концентрация мобильного компонента быстро возрастает из-за высокой скорости фильтрации в чистой пористой среде. За счет конвективного переноса приток мобильной фазы в рассматриваемый элементарный объем превышает переход в иммобильную фазу. После начала интенсивной адсорбции скорость фильтрации довольно быстро и нелинейно уменьшается. Адсорбция вблизи левой границы будет сильнее, так как в этой области концентрация мобильного компонента больше. Конвективный перенос уменьшается. Адсорбционное осаждение начинает превышать приток примеси с левой границы. На этом этапе концентрация мобильной фазы начинает снижаться. Ее уменьшение в элементарном объеме происходит до определенных пределов, а именно до тех пор, пока концентрация иммобильного компонента не достигнет насыщения. При достижении насыщения концентрация компонента, осажденного на стенках пор, перестает расти. На данном этапе поступления от мобильной фазы нет. В результате, из-за продолжающегося конвективного притока, мобильный компонент снова начинает увеличиваться, а затем постепенно достигает насыщения.

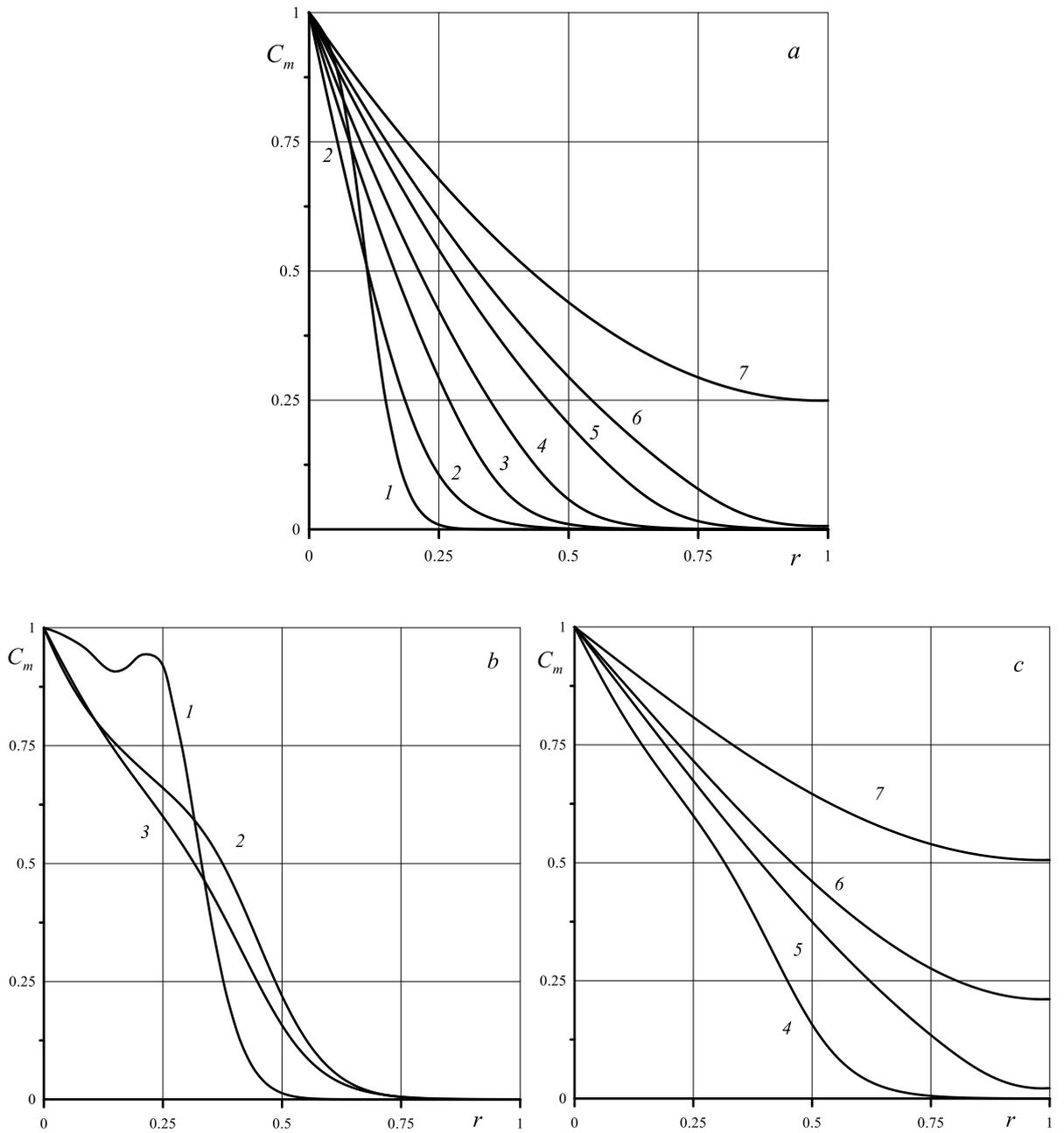


Рисунок 4.5. Распределение мобильной концентрации вдоль оси r при $z = 2.5$, для следующих значений параметров: $R_p = 30$, а) $Pe = 200$, б, в) $Pe = 800$, $u_c = 300$, $a = 600$, $b = 20$, $C_0 = 1.0$, $\phi_0 = 0.5$, $q_0 = 0.45$, $P_0 = 0$, $P_1 = 1$. Номера кривых отвечают следующим моментам времени: 1 – 0.001, 2 – 0.01, 3 – 0.05 4 – 0.1, 5 – 0.2, 6 – 0.3, 7 – 0.5

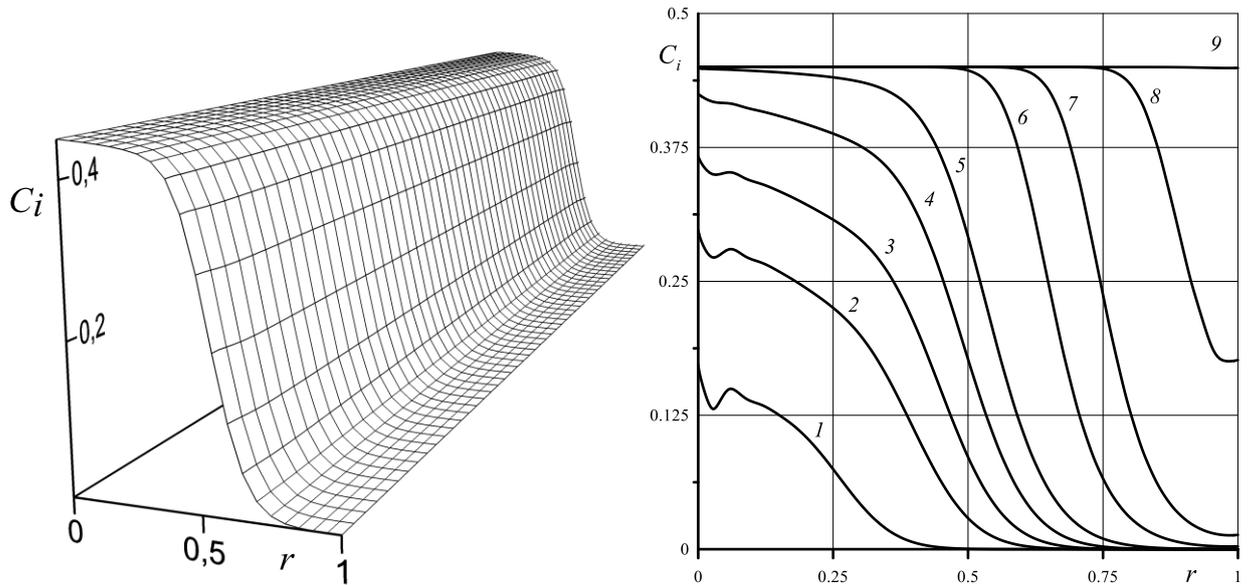


Рисунок 4.6. Слева: 3D поверхность иммобильной концентрации при следующих значениях параметров: $R_p = 30$, $Pe = 800$, $u_c = 300$, $a = 600$, $b = 20$, $C_0 = 1.0$, $\phi_0 = 0.5$, $q_0 = 0.45$, $P_0 = 0$, $P_1 = 1$ и $t = 0.01$. Справа: распределение иммобильной концентрации вдоль оси r при следующих значениях параметров: $R_p = 30$, $Pe = 800$, $u_c = 300$, $z = 2.5$, $a = 600$, $b = 20$, $C_0 = 1.0$, $\phi_0 = 0.5$, $q_0 = 0.45$, $P_0 = 0$, $P_1 = 1$ в следующие моменты времени: 1 – 0.001, 2 – 0.002, 3 – 0.003, 4 – 0.005, 5 – 0.01, 6 – 0.05, 7 – 0.1, 8 – 0.2, 9 – 0.3

Не менее важный практический интерес представляет эволюция иммобильной фазы. Поле и эволюция распределения иммобильного компонента представлены на рисунке 4.6. Поле концентрации осевшего компонента характеризуется наличием ярко выраженного фронта. В начальный момент времени формируется тонкий пограничный слой за время, когда скорость фильтрации все еще высока. Далее происходит процесс укрупнения фронта концентрации. На больших временах он не опрокидывается, а продолжает медленно продвигаться вперед, что в свою очередь приводит к полному насыщению пористого материала примесью.

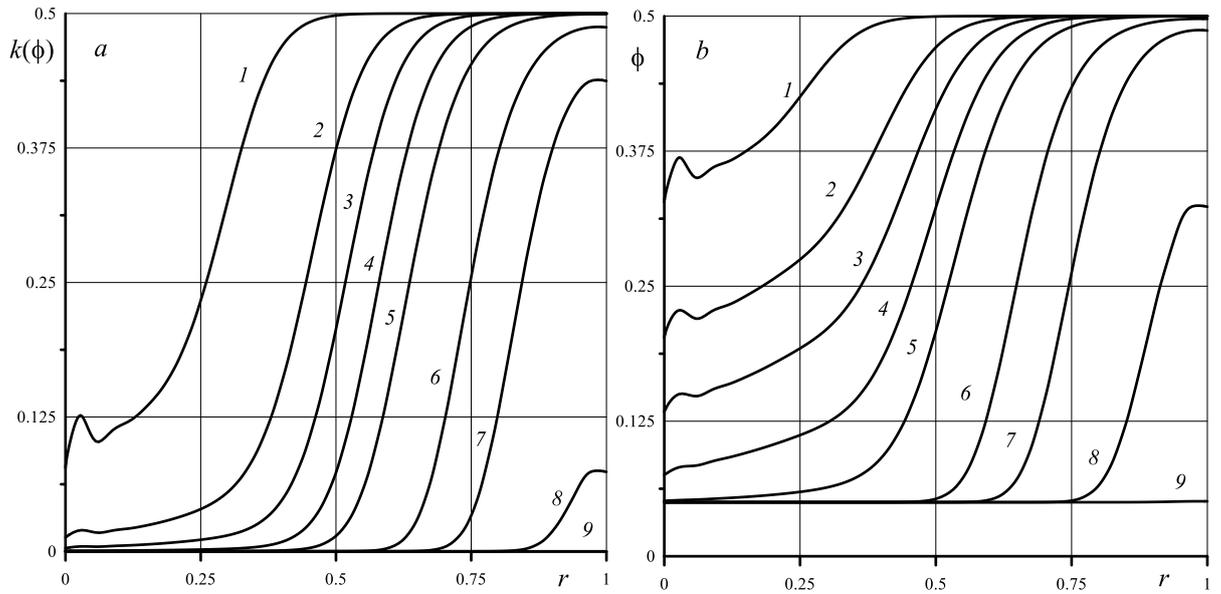


Рисунок 4.7. Распределение проницаемости (а) и пористости (b) вдоль оси r при следующих значениях параметров: $R_p = 30$, $Re = 800$, $u_c = 300$, $z = 2.5$, $a = 600$, $b = 20$, $C_0 = 1.0$, $\phi_0 = 0.5$, $q_0 = 0.45$, $P_0 = 0$, $P_1 = 1$. Номера кривых отвечают следующим моментам времени: 1 – $t = 0.001$, 2 – 0.002, 3 – 0.003, 4 – 0.005, 5 – 0.01, 6 – 0.05, 7 – 0.1, 8 – 0.2, 9 – 0.3

Как видно из рисунка 4.7, распределения пористости и проницаемости синхронно изменяются во времени. Очевидно, что так и должно быть, потому что локально пористость и проницаемость в каждый момент времени связаны формулой Козени – Кармана. В то время как концентрация мобильного компонента и примеси, осевшей в порах, уменьшается с координатой r , распределения пористости и проницаемости, напротив, имеют наименьшее значение на внутренней границе цилиндрической преформы.

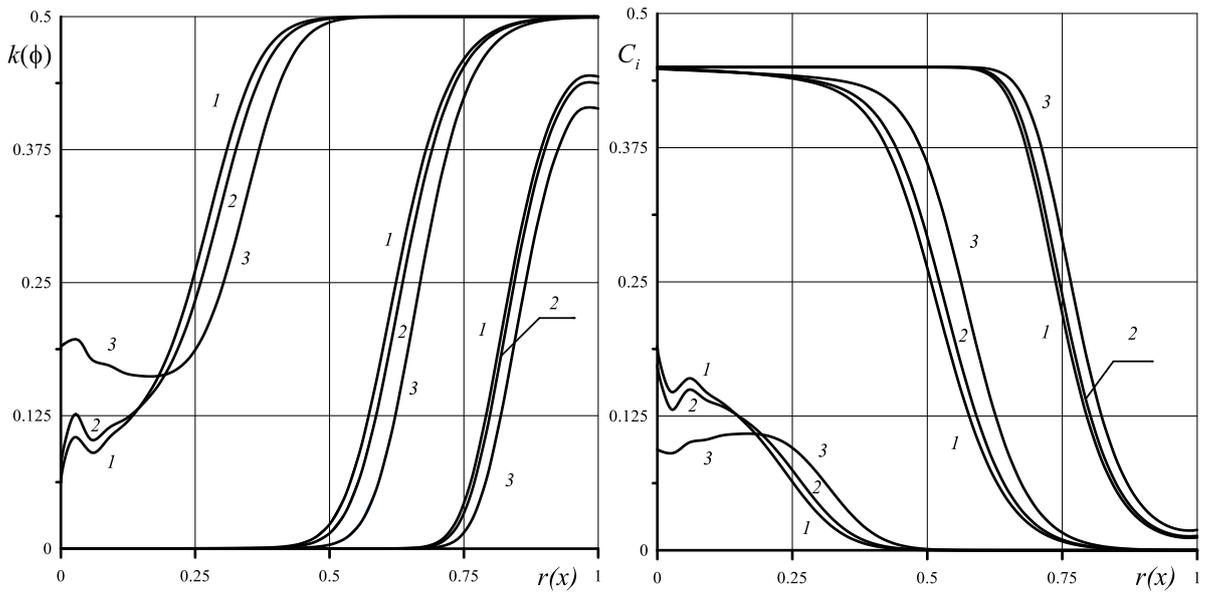


Рисунок 4.8. Сравнение фронта проницаемости (слева) и иммобильной концентрации (справа) при следующих значениях управляющих параметров: $R_p = 30$, $Pe = 800$, $u_c = 300$, $z = 2.5$, $a = 600$, $b = 20$, $C_0 = 1.0$, $\phi_0 = 0.5$, $q_0 = 0.45$, $P_0 = 0$, $P_1 = 1$. Цифра 1 соответствует декартовой системе координат, 2 – цилиндрической системе координат с радиусами $R_1 = 5$, $R_2 = 6$, 3 – цилиндрической системе координат при $R_1 = 1$, $R_2 = 2$. Слева графики изображены в момент времени $t = 0.001$. Центральный набор кривых соответствует $t = 0.05$, справа при $t = 0.2$

На рисунке 4.8 приведено сравнение результатов решения задачи пропитки в декартовых и цилиндрических координатах. Искажение концентрационного фронта на начальном временном этапе вызвано нелинейностью, введенной ранее в эволюционное уравнение для иммобильного компонента. Сравнивая результаты, можно увидеть, что значение концентрации иммобильной фазы изначально в декартовой системе координат имеет меньшие значения, однако со временем рост иммобильной концентрации происходит быстрее, чем в ЦСК. Таким образом, концентрационный фронт иммобильного компонента в декартовой системе координат опережает по времени соответствующее решение задачи в цилиндрической системе координат. Такая разница в поведении решений

обусловлена различием в рассматриваемых геометриях. Математически это можно объяснить тем фактом, что вследствие цилиндрической симметрии в уравнениях появляется дополнительный коэффициент, пропорциональный $1/r$. Этот множитель дает рассеяние энергии волнового фронта по все большей площади, как это имеет место для цилиндрических волн самой разной природы. Закупорка происходит на входе с меньшей площадью, что не дает продвигаться мобильному компоненту к внешней границе. А раз отсутствует мобильный компонент, то и нечему адсорбироваться на стенках пор.

5. Заключение

5.1 Основные результаты и выводы

1. Аналитически и численно исследованы основные механизмы закупорки пор композитного материала при высокотемпературной обработке парами кремния. Показано, что заполнение пор проходит по определенному 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, прилипают к стенкам пор, т.е. на макроскопическом уровне идет конденсация. В результате обмена тепловой энергией с углеродным волокном возможна химическая реакция с образованием карбида кремния. Проведено вычисление скорости заполнения пор с учетом теплоты конденсации и слабого продува. Получены профили концентрации иммобильного компонента и пористости среды в продольном и поперечном сечениях образца. Дана оценка теплоты химической реакции между кремнием и углеродом.

2. Предложена модель изотермического массопереноса наночастиц суспензии в порах углеродного материала с учетом нелинейного отклика на уменьшение проницаемости среды. 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 на языке программирования Fortran-90, 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 давления на входе скорость фильтрационного течения растет, но даже при очень больших перепадах в какой-то момент наступает насыщение пор наночастицами и фильтрационный процесс резко замедляется. Для того, чтобы добиться более или менее равномерного заполнения пор наночастицами, необходимо продолжать технологический процесс. Показано, что полное заполнение пор используемого композитного материала может быть достигнуто только на больших временах порядка нескольких десятков часов.

4. Проанализировано влияние концентрационно-конвективного механизма на перераспределение примеси. Показано, что искажения, возникающие вследствие гравитационного перераспределения примеси, а также вносимые в поток малые возмущения сглаживаются, а закупорка с течением времени становится более равномерной по толщине образца.

5.2 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 литературы

1. Баженов, С.Л. Механика и технология композиционных материалов: научное издание / Л.С. Баженов // Долгопрудный: издательский дом "Интеллект", 2014. – 328 с.
2. Kaw, A.K. Mechanics of composite materials / A.K. Kaw // Boca Raton: CRC Press, 2005. – 490 p.
3. Щурик, А.Г. Искусственные углеродные материалы / А.Г. Щурик // Пермь, издательство УНИИКМ, 2009. – 342 с.
4. Бушуев, Ю.Г. Углерод-углеродные композиционные материалы / Ю.Г. Бушуев, М.И. Персин, В.А. Соколов // Справочное издание. – Москва: Металлургия, 1994. – 128 с.
5. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения / Г.В. Самсонов, И.М. Веницкий // Справочник. – Москва: Металлургия, 1976. – 560 с.
6. Мелешко, А.И. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты / А.И. Мелешко, С.П. Половников // Москва: "Сайнс-пресс", 2007. – 192 с.
7. Композиционные материалы: справочник / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин [и др.]. // Справочник. – Москва: Машиностроение, 1990. – 512 с.
8. Мэттьюз, Ф. Композитные материалы. Механика и технология / Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс // Москва: Техносфера, 2004. – 408 с.
9. Чураев, Н.В. Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах / Н.В. Чураев // Москва: Химия, 1990. – 272 с.
10. Способ изготовления герметичных изделий из углерод-карбидокремниевых материалов: Патент № 2543242 Российская Федерация от 27.02.15 // Бушуев В.М., Чураев В.Ю., Бушуев М.В., Оболенский Д.С.

11. Гаршин, А.П. Конструкционные карбидокремниевые материалы / А.П. Гаршин, В.В. Карлин, Г.С. Олейник // Ленинград: Машиностроение, 1975. – 152 с.

12. Chawla, K.K. Composite Materials. Science and Engineering / K.K. Chawla // New York: Springer, 2012. – 542 p.

13. Демин, В.А. Численное моделирование процесса высокотемпературного силицирования углерод-углеродного пористого материала / В.А. Демин, Б.С. Марышев, **А.И. Меньшиков** // Вестник Пермского университета. Физика. – 2021. – №. 3. – С. 56-62.

14. Demin, V.A. The influence of heat release on the dynamics of a porous material saturation in the course of gaseous silicon condensation / V.A. Demin, B.S. Maryshev, **A.I. Menshikov** // IOP-Publishing. Journal of Physics: Conference Series. – 2022. – 2317 012006. doi: 10.1088/1742-6596/2317/1/012006.

15. Демин, В.А. Движение концентрационного фронта и адсорбция примеси при прокачке наножидкости через пористую среду / В.А. Демин, Б.С. Марышев, **А.И. Меньшиков** // Вычислительная механика сплошных сред. – 2020. – Т. 13. – № 1. – С. 83-97. Имеется перевод *Demin, V.A., Concentration front propagation and adsorption of impurities during filtration of a nanofluid through a porous medium / V.A. Demin, B.S. Maryshev, **A.I. Menshikov** // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. – 2021. – Vol. 62. – №. 7. – P. 28-43. doi: 10.1134/S0021894421070075.*

16. Демин, В.А. Нелинейные сорбционные эффекты при прокачке наножидкости через пористую среду / В.А. Демин, Б.С. Марышев, **А.И. Меньшиков** // Вестник Пермского университета. Физика. – 2020. – №. 4. – С. 9-16. – doi: 10.17072/1994-3598-2020-4-09-16.

17. Demin, V.A. On a Threshold of desorption during the pumping of a nanofluid through porous medium / V.A. Demin., **A.I. Menshikov**, B.S. Maryshev

// IOP-Publishing. Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – 1809 012003.
– doi: 10.1088/1742-6596/1809/1/012003.

18. Demin, V.A. Dynamics of an admixture front during the pumping of a nanofluid through a porous medium / V.A. Demin, B.S. Maryshev, **A.I. Menshikov** // Journal of Porous Media. – 2021. – Vol. 24. – №. 6. – P. 53-67.

19. Demin, V.A. Numerical modeling of a porous medium siliconizing / V.A. Demin, B.S. Maryshev, **A.I. Menshikov** // Abstract. – International Symposium “Non-equilibrium processes in continuous media”. – Perm, 2021. – P. 40.

20. **Меньшиков, А.И.** Моделирование процесса высокотемпературного силицирования пористой среды / **А.И. Меньшиков**, В.А. Демин, Б.С. Марышев // Сборник трудов конференции. – Международный симпозиум «Неравновесные процессы в сплошных средах». – Пермь, 2021. – С. 122-128.

21. Демин, В.А. Модели конденсационных процессов в пористых средах / В.А. Демин, Б.С. Марышев, **А.И. Меньшиков** // Тезисный доклад. – XXII Зимняя школа по механике сплошных сред. – ПФИЦ УрО РАН. – Пермь, 2021. – С. 111.

22. Демин, В.А. Адсорбционные процессы и движение концентрационного фронта примеси при прокачке наножидкости через пористую среду / В.А. Демин, Б.С. Марышев, **А.И. Меньшиков** // Сборник материалов конференции. – Всероссийская конференция “Пермские гидродинамические научные чтения”. – Пермь, 2019. – С. 39-41.

23. Демин, В.А. Динамика концентрационного фронта и адсорбция примеси при фильтрации наножидкости через пористую среду / В.А. Демин, Б.С. Марышев, **А.И. Меньшиков** // Тезисы конференции. – XXIV Международная конференция “Нелинейные задачи теории гидродинамической устойчивости и турбулентность”. – Москва: издательство Московского государственного университета, 2020. – С. 31.

24. Демин, В.А. О пороге десорбции при прокачке наножидкости через пористую среду / В.А. Демин, Б.С. Марышев, **А.И. Меньшиков** // Сборник материалов конференции. – VII Всероссийская конференция с международным участием “Пермские гидродинамические научные чтения”. – Пермь, 2020. – С. 148-154.

25. Демин, В.А. О гидродинамических режимах пропитки пористых сред наносuspensionами при создании материалов с заданными свойствами / В.А. Демин, Б.С. Марышев, **А.И. Меньшиков** // Труды конференции. – “Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики – 2020”. – Томск, 2021. – С. 128-131.

26. Гнесин, Г.Г. Карбидокремниевые материалы / Г.Г. Гнесин // Москва: «Металлургия», 1977. – 216 с.

27. Nitin, P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion / P. Nitin // Nature materials. – 2016. – Vol. 15. – P. 804-809.

28. Габова, М.А. Применение композиционных материалов при добыче нефти и газа / М.А. Габова // Вестник университета. – 2012. – № 10. – С. 88-92.

29. Гаршин, А.П. Современные технологии получения волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей / А.П. Гаршин, В.И. Кулик, С.А. Матвеев, А.С. Нилов // Новые огнеупоры. – 2017. – Т. 4. – С. 20-35. doi: 10.17073/1683-4518-2017-4-20-35.

30. Бушуев, В.М. Исследование процесса силицирования УУКМ комбинированным методом при различных давлениях в реакторе / В.М. Бушуев, А.С. Воробьев, А.Г. Щурик, И.Л. Синани // Материалы IX Всероссийской конференции “Новые технологии”. – 2012. – Т. 2. – С. 31-37.

31. Костиков, В.И. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В.И. Костиков // Москва: Интермет Инжиниринг, 2003. – 560 с.

32. Фролова, М.Г. Керамический композит на основе карбида кремния армированный волокнами SiC / М.Г. Фролова, Ю.Ф. Каргин, А.С.

Лысенков [и др.]. // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – №. 9. – С. 1039-1044.

33. Шикун, С.Л. Получение композиционных материалов на основе карбида кремния силицированием углеродных матриц / С.Л. Шикун, В.Н. Курлов // Журнал технической физики. – 2017. – Т. 87. – Вып. 12. – С. 1871-1878. doi: 10.21883/JTF.2017.12.45212.2291.

34. Хасанов, О.Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева // Томск: издательство Томского политехнического университета, 2008. – 212 с.

35. Панова, Т.И. Кинетика роста зерен в керамике на основе ZrO_2 , уплотненной с применением энергии взрыва / Т.И. Панова, В.Б. Глушкова, М.Г. Деген, Е.П. Савченко // Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35. – №. 2. – С. 233-236.

36. Иванов, Д.А. Композиционные материалы. / Д.А. Иванов А.И. Ситников, С.Д. Шляпин // Учебное пособие для вузов. – Москва: Юрайт, 2019. – 253 с.

37. Тимофеев, П.А. Формирование матриц композиционных материалов из карбидов, нитридов и боридов кремния методом пиролиза полимерных прекурсоров: дис. ... канд. тех. наук / Тимофеев Павел Анатольевич. – МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018. – 126 с.

38. Аверин, И.А. Особенности синтеза и исследования нанокompозитных пленок, полученных методом золь-гель-технологии / И.А. Аверин, А.А. Карманов, В.А. Мошников [и др.]. // Известия высших учебных заведений. Физико-математические науки. – №. 2 (22). – 2012. – с. 155-162.

39. Peng, X. The morphology and mechanism of formation of SiC in C/C-SiC composites fabricated by liquid silicon infiltration / X. Peng, Z. Zhuan, Z. Zibing, X. Xiang // Ceramic processing research. 2010 – Vol. 11. – №. 3. – P. 335-340.

40. Бардин, Н.Г. Жаростойкие покрытия для углеродных и углерод – карбидокремниевых композиционных материалов: дисс ... канд. тех. наук / Бардин Николай Григорьевич. – РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020. – 145 с.

41. Способ изготовления тонкостенных изделий из силицированного углеродного композиционного материала: Патент № 2194682 Российская Федерация от 20.12.02 / Бушуев В.М., Удинцев П.Г., Чунаев В.Ю., Дувалов А.В.

42. Ху, У. Chemical vapour deposition / У. Ху, Х. Yan. //Springer – Verlag: London, 2010. – 342 p.

43. Бушуев, В.М. Исследование основных свойств материала на каждой из стадий процесса силицирования парофазным методом и определение количества кремния / В.М. Бушуев, А.С. Воробьев, В.М. Блинов, А.А. Трясцин // Перспективные материалы. Специальный выпуск. – 2010. – №. 9а. – С. 96-99.

44. Нилов, А.С. Перспективы метода парофазного силицирования для получения фрикционных керамоматричных композитов с SiC матрицей / А.С. Нилов, Д.А. Жуков // Транспортное, горное и строительное машиностроение: наука и производство. – 2021. – №.13. – С. 18-25.

45. Бережной А.С. Кремний и его бинарные системы / А.С. Бережной // Киев: АН УССР, 1958. – 256 с.

46. Майер, Дж. Статистическая механика / Дж. Майер, М. Гепперт-Майер // Москва: Мир, 1980. – 540 с.

47. Ландау, Л.Д. Курс теоретической физики в 10 т. Т. 5, Часть I, Статистическая физика. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Москва: Наука, 1976. – 584 с.

48. Крюков, А.П. Коэффициент конденсации: определения, современные экспериментальные и расчетные данные, оценка величины / А.П. Крюков, В.Ю. Левашов, Н.В. Павлюкевич // Инженерно-физический журнал. – Т. 87. – №. 1. – С. 229-237.

49. Жаховский, В.В. Численное моделирование испарения жидкости методом молекулярной динамики / В.В. Жаховский, С.И. Анисимов // Журнал электротехнической физики. – 1997. – Т. 111. – №. 4. – С. 1328-1346.

50. Крюков, А.П. Молекулярно-динамическое моделирование процессов испарения и конденсации. Сравнение с кинетическими расчетами / А.П. Крюков, В.Ю. Левашов // Труды XIV Минского международного форума по тепломассообмену. – Минск, 2012. – Т. 1. – Ч. 2. – С. 521-529.

51. Marek, R. Analysis of the evaporation coefficient and the condensation coefficient of water / R. Marek, J. Straub // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2001. – №. 44. – P. 39-53.

52. Kryukov, A.P. About evaporation – condensation coefficients on the vapor – liquid interface of high thermal conductivity matters / A.P. Kryukov, V.Yu. Levashov // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2011. – №. 54. – P. 3042-3048.

53. Matsumoto, M. Molecular simulation of evaporation and condensation / M. Matsumoto, K. Yasuoka, Y. Kataoka // Fluid Phase Equilibria. – 1995. – Vol. 104. – P. 431-439.

54. Tsuruta, T. Condensation/evaporation coefficient and velocity distributions at liquid–vapor interface / T. Tsuruta, H. Tanaka, T. Masuoka // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 1999. – №. 42. – P. 4107-4116.

55. Matsumoto, M. Molecular dynamics simulation of interphase transport at liquid surfaces / M. Matsumoto // Fluid Phase Equilibria. – 1996. – №. 125. P. 195-203.

56. Matsumoto, M. Molecular dynamics of fluid phase change / M. Matsumoto // Fluid Phase Equilibria. – 1998. – №. 144. – P. 307-314.

57. Bond, M. Mean evaporation and condensation coefficients based on energy dependent condensation probability / M. Bond, H. Struchtrup // Physical Review E. – 2004. – Vol. 70. – 061605. doi: 10.1103/PhysRevE.70.061605.

58. Жуков, А.Д. Высокопористые материалы: Структура и теплоперенос / А.Д. Жуков // Москва: МГСУ, 2014. – 208 с.
59. De Vries, D.A. The theory of heat and moisture transfer in porous media revisited / D.A. De Vries // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 1987. – Vol. 7. – P. 1343-1350.
60. Vafai, K. Condensation effects in a fibrous insulation slabs / K. Vafai, S. Sarkar // Journal of Heat Transfer. – 1986. – Vol. 108. – P. 567-675.
61. Fan, J. Heat and moisture transfer with sorption and condensation in porous clothing assemblies and numerical simulation / J. Fan, Z. Luo, Y. Li // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2000. – Vol. 43. – №. 16. – P. 2989-3000.
62. Kulikovskii, A.G. Evaporation and condensation fronts in porous media / A.G. Kulikovskii // Fluid Dynamics. – 2002. – Vol. 37. – №. 5. – P. 740-746.
63. Van Der Kooi, J. Moisture transport in cellular concretes roofs // Ph.D. thesis. – Delft: Eindhoven University of Technology, 1971. – 104 p.
64. Chung, J.N. Condensation in a porous region bounded by a cold vertical surface / J.N. Chung, O.A. Plumb, W.C. Lee // Journal of Heat Transfer. – 1992. – Vol. 114. – №. 4. – P. 1011-1018.
65. Hanamura, K. Propagation of condensation front in steam injection into dry porous media / K. Hanamura, M. Kaviany // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 1995. – Vol. 38. – №. 8. – P. 1377-1386.
66. Larbi, S. Heat and mass transfer with interaction effects analysis between an external flow and a capillary porous body / S. Larbi // International Review of Mechanical Engineering. – Vol. 2. – 2008. – P. 797-802.
67. Larbi, S. Heat and mass transfer with condensation in capillary porous bodies / S. Larbi // The Scientific World Journal. – 2014. – Vol.5 – P.194617. doi.org/10.1155/ 2014/194617

68. Кулик, В.И. Разработка модели и численное исследование процессов получения композитов с SiC матрицей методом парофазного силицирования / В.И. Кулик, А.В. Кулик, М.С. Рамм, С.Е. Демин // Сборник материалов конференции. – IV Международная конференция “Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества”. – Москва: ИМЕТ РАН, 2012. – с. 240-242.

69. Кулик, В.И. Численное исследование градиентных газофазных процессов получения керамоматричных композитов с SiC матрицей / В.И. Кулик, А.В. Кулик, М.С. Рамм, С.Е. Демин // Сборник материалов конференции. – V Международная конференция “Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества”. – Москва: ИМЕТ РАН, 2014. – С. 128-129.

70. Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology. / Edited by P. Narottam and J. Lemon // Hoboken, John Wiley & Sons, 2015. – 694 p.

71. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum / I. Langmuir // Journal of the American Chemical Society. – 1918. – Vol. 40. – P. 1361-1403.

72. Лейбензон, Л.С. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде / Л.С. Лейбензон // Москва: Гостехиздат, 1947. – 244 с.

73. Баренблатт, Г.И. Движение жидкостей и газов в природных пластах / Г.И. Баренблатт, В.М. Ентов, В.М. Рыжик // Москва: Недра, 1984. – 211 с.

74. Гиршфельдер, Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд // Москва: Издательство иностранной литературы, 1961. – 929 с.

75. Глухов А.Ф. Тепловая конвекция магнитной наносuspension в узких каналах / А.Ф. Глухов, В.А. Демин, Е.А. Попов // Известия РАН, Механика жидкости и газа. – 2013. – №. 1. – С. 41-51.

76. Стэлл, Д.Р. Таблицы давления паров индивидуальных веществ / Д.Р. Стэлл // Москва: Издательство иностранной литературы, 1949. – 71 с.
77. Tomooka, T. High Temperature Vapor Pressure of Si / T. Tomooka, Y. Shoji, T. Matsui // Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan. – 1999. – Vol. 47. – №.1. – P. 49-53.
78. Sevast'yanov, V.G. Experimental and theoretical determination of the saturation vapour pressure of silicon in a wide range of temperatures / V.G. Sevast'yanov, P.Ya Nosatenko, V.V. Gorskii [et. al.]. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2010. – Vol. 55. – №. 13. – P. 2073-2088.
79. Физическая энциклопедия. В 5 т. Т. 1. / под ред. акад. А.М. Прохорова // Москва: Советская энциклопедия, 1988. – 704 с.
80. Самарский, А.А. Теория разностных схем / А.А. Самарский // Москва: Наука, 1989. – 616 с.
81. Флетчер, К. Вычислительные методы в динамике жидкостей. В 2 т. Т.1. / К. Флетчер // Москва: Мир, 1991. – 504 с.
82. Флетчер, К. Вычислительные методы в динамике жидкостей. В 2 т. Т.2. / К. Флетчер // Москва: Мир, 1991. – 552 с.
83. Курант, Р. О разностных уравнениях математической физики / Р. Курант, К. Фридрихс, Г. Леви // Успехи математических наук. – 1941. – №. 8. – С. 125-160.
84. Nield, D.A. Convection in porous media / D.A. Nield, A Bejan. // New York: Springer, 2006. – 654 p.
85. Кикоин, И.К. Таблицы физических величин / И.К. Кикоин // Справочник. – Москва: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
86. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик // Москва: Издательство физико-математической литературы, 1963. – 708 с.

87. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов / Н.Б. Варгафтик, Л.П. Филиппов, А.А. Тарзиманов, Е.Е. Тоцкий // Москва: Энергоатомиздат. 1990, – 352 с.
88. Физическая энциклопедия в 5 т. Т. 5. / под ред. акад. А.М. Прохорова // Москва: Советская энциклопедия, 1988. – 691 с.
89. Тихонов, А.Н. Уравнения математической физики / А.Н. Тихонов, А.А. Самарский // Москва: Издательство Московского университета, 1999. – 799 с.
90. Морс, Ф.М. Методы теоретической физики в 2 т. Т. 1. / Ф.М. Морс, Г. Фешбах // Москва: Издательство иностранной литературы, 1958. – 930 с.
91. Морс, Ф.М., Методы теоретической физики в 2 т. Т. 2 / Ф.М. Морс, Г. Фешбах // Москва: Издательство иностранной литературы, 1960. – 942 с.
92. Ландау, Л.Д. Курс теоретической физики в 10 т. Т. X, Физическая кинетика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Москва: Наука, 1979. – 528 с.
93. Сивухин, Д.В. Общий курс физики в 5 т. Т. II. Термодинамика и молекулярная физика / Д.В. Сивухин // Москва: Наука, 1990. – 591 с.
94. Яворский, Б.М. Справочник по физике / Б.М. Яворский, А.А. Детлаф // Москва: Наука, 1985. – 512 с.
95. Никитин Д.С. Плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Никитин Дмитрий Сергеевич. – Томск, 2019. – 22 с.
96. Дерягин, Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Б.В. Чураев, В.М. Муллер // Москва: Наука, 1985. – 400 с.
97. Brooks, R.H. Hydraulic properties of porous media / R.H. Brooks, A.T. Corey // Fort Collins: Colorado State University, 1964. – 30 p.

98. Van Genuchten, M.Th. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils / M.Th. Van Genuchten // Soil Science Society of America Journal. – 1980. – Vol. 44. – P 892-898.
99. Schumer, R. Fractal mobile/immobile solute transport / R. Schumer, D.A. Benson, M.M. Meerschaert, B. Bauemer // Water Resources Research. – 2003. – Vol. 39. – №. 10. – P. 1-13.
100. Van Genuchten, M.Th. Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions / M.Th. Van Genuchten, P.J. Wierenga // Soil Science Society of America Journal. – 1976. – Vol. 40. – P. 473-480.
101. Марышев, Б.С. О фильтрации смеси через замкнутую полость пористой среды с учетом закупорки / Б.С. Марышев // Вестник Пермского университета. Физика. – 2015. – №.3. – с. 22-32.
102. Horton, C.W. Convection currents in a porous medium / C.W. Horton, F.T. Rogers // Journal of Applied Physics. – 1945. – Vol. 16. – P. 367-370.
103. Valdes, J.R. Particle clogging in radial flow: microscale mechanisms / J.R. Valdes, J.C. Santamarina // SPE Journal. – 2006. – Vol. 11. – №.2. – P. 193-198.
104. Devereux, O.F. Interaction of Plane-Parallel Double Layers / O.F. Devereux, P.L. de Bruyn // Cambridge: MIT Press, 1963. – 361 p.
105. Elimelech, M. Particle deposition and aggregation. Measurement, modelling and simulation / M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R.A. Williams // Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995. – P. 43-46.
106. Miguel, A.F. Transport and Deposition of Fine Mode Particles in Porous Filters. / A.F. Miguel, A.H. Reis // Journal of Porous Media. – 2006. – Vol. 9. – №. 8. – P. 731-744.
107. Deans, H.A. A mathematical model for dispersion in the direction of flow in porous media / H.A. Deans // Society of Petroleum Engineering Journal. – 1963. – Vol. 3. – P. 49-52.

108. Clark, A. The Chemisorptive Bond: Basic Concepts / A. Clark // New York and London: Academic Press, 1974. – 222 p.

109. Schwarzer, S. Sedimentation and flow through porous media: Simulating dynamically coupled discrete and continuum phases / S. Schwarzer // Physical Review E. – 1995. – Vol. 52. – №. 6. – P. 6461-6475.

110. Salles J. Deposition in porous media and clogging / J. Salles, J.F. Thovert, P.M. Adler // Chemical Engineering Science. – 1993. – Vol. 48. – №.16. – P. 2839-2858.

111. Клименко, Л.С. Моделирование процесса иммобилизации примеси с помощью метода случайных блужданий / Л.С. Клименко, Б.С. Марышев // Вестник Пермского университета. Физика. – 2016. – №. 1. – С. 25-32.

112. Herzig, J.P. Flow of suspensions through porous media — application to deep filtration / J.P. Herzig, D.M. Leclerc, P. Le Goff // Industrial and engineering chemistry. – 1970. – Vol. 62. – №. 5. – P. 8-35.

113. Галлямов, М.Н. Повышение эффективности эксплуатации нефтяных скважин на поздней стадии разработки месторождений / М.Н. Галлямов // Москва: Недра, 1978. – 207 с.

114. Марышев, Б.С. О горизонтальной напорной фильтрации смеси через пористую среду с учетом закупорки / Б.С. Марышев // Вестник Пермского университета. Физика. – 2016. – №. 3. – С. 12-21.

115. Пьянников, Н.П. Напорная прокачка смеси через замкнутую двумерную область пористой среды с учетом закупорки / Н.П. Пьянников, Б.С. Марышев // Вестник Пермского университета. Физика. – 2018. – №.3. – С. 14-23.

116. Gruesbeck, C. Entrainment and deposition of fine particles in porous media / C. Gruesbeck, R.E. Collins // Society of Petroleum Engineers Journal. – 1982. – Vol. 22. – №.6. – P. 847-856.

117. Годунов, С.К. Разностные схемы / С.К. Годунов, В.С. Рябенский // Москва: Наука, 1977. – 440 с.

118. Эльсгольц, Л.Э. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление / Л.Э. Эльсгольц // Москва: Наука, 1969. – 424 с.

119. Мартюшев, Л.М. Морфологическая устойчивость межфазной границы при вытеснении жидкости в ячейке Хеле – Шоу / Л.М. Мартюшев, А.И. Бирзина // Письма в журнал технической физики. – 2008. – Т. 34. – Вып. 5. – С. 71-78.

120. Martyushev, L.M. Specific features of the loss of stability during radial displacement of fluid in the Hele – Shaw cell / L.M. Martyushev, A.I. Birzina // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2008. – Vol. 20. – P. 465102.

121. Klimenko, L.S. Numerical simulation of microchannel blockage by the random walk method / L.S. Klimenko, B.S. Maryshev // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 381. – P. 122644. doi: 10.1016/j.cej.2019.122644.

122. Sichkar, S.M. Comparative study of the electronic structure, phonon spectra, and electron-phonon interaction of ZrB₂ and TiB₂ / S.M. Sichkar, V.N. Antonov, V.P. Antropov // Physical Review B. – 2013. – Vol. 87. – №. 6. – P. 064305.

123. Alfaramawi, K. Optical and dielectric dispersion parameters of general-purpose furnace (GPF) carbon black reinforced butyl rubber / K. Alfaramawi // Polymer Bulletin. – 2018. – Vol. 75. – P. 1-18.

124. Крайнов, В.П. Качественные методы в физической кинетике и гидрогазодинамике / В.П. Крайнов // Москва: Высшая школа, 1989. – 224 с.

125. Корн, Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г.Корн, Т. Корн // Москва: Наука, 1984. – 831 с.