

УДК 620.22:661.666

DOI <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2023-2-11>

Скачков Віктор Олексійович, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-4447-4641

Карпенко Ганна Володимирівна, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0003-3504-0283

Варченко Дмитро Анатолійович, аспірант, Запорізький національний університет, ORCID: 0009-0007-0993-0545

Нетяга Андрій Володимирович, здобувач, Запорізький національний університет

Рябчук Микола Миколайович, здобувач, Запорізький національний університет

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ УЩІЛЬНЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ПІРОКАРБІДОМ КРЕМНІЮ

В роботі розглянуті особливості отримання та застосування матеріалів класу C/SiC у вигляді вуглець-карбідокремнієвих конструкцій в різних галузях техніки. Робота спрямована на розробку математичної моделі осадження піролітичного карбіду кремнію на пористу поверхню вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів із суміші газів на основі метану CH_4 та SiCl_4 .

Піролітичний карбід кремнію утворюються в результаті термічної дисоціації кремнійорганічних сполуктетрахлориду кремнія (SiCl_4) або метилтрихлорсилану (CH_3SiH_3).

При ущільненні піролітичним карбідом кремнію армованих композиційних матеріалів кремнійорганічні сполуки в зону реакції потрапляють спільно з воднем або метаном, які одночасно є газом-відновником і газом носієм. Процес осадження чистого карбіду кремнію конкурує з осадженням вуглецю та суміші карбіду кремнію з вуглецем. Тому одним з завдань роботи є забезпечення таких умов протікання гомогенно-гетерогенних процесів, які б реалізувати осадження чистого SiC.

При піролізі метилтрихлорсилану в інтервалі температур 800-1000°C утворюється SiC високої щільності та фіолетового відтінку. З підвищенням температури піролізу метилтрихлорсилану колір покриття переходить у сірий. Розмір кристалів становить близько 22 нм. Вихід SiC знаходиться в межах 25 – 35%. Максимальний вихід кремнію карбіду спостерігається в інтервалі температур 1250 – 1500 °C. Підвищення температури до 1600 °C не істотно впливає на вихід SiC.

В процесі дослідження встановлено, що найбільш актуальним є хіміко-термічне осадження з газової суміші метану та тетрахлориду кремнію під час якого досягається стехіометричне осадження SiC без ушкодження вуглецевих волокон у карбонизованих вуглепластиках з карбідизованою матрицею.

В роботі визначені теоретичні константи рівноваги уявленнях термохімічних реакцій. Визначено формули для оцінки продуктивності термохімічного реактора в умовах квазірівноважного режиму осадження карбіду кремнію.

Ключові слова: пірокарбід, карбід-кремнієві композиційні матеріали, вуглець, кремній, тетрахлорид кремнію, метан.

Вступ. Вуглець-карбідокремнієві матеріали, що випускаються даний час не в повному обсязі відповідають вимогам, які пред'являються до нових поколінь функціональних та композиційних матеріалів. Сучасне покоління композиційних матеріалів передбачає підвищення корозійної стійкості при роботі в агресивних середовищах, високої надійності при циклічних навантаженнях в умовах високих температур і навантажень. Вирішення поставлених завдань потребує подальших досліджень та технологічних розробок, на основі яких випускаються силіційовані вуглець-вуглецеві композиційні матеріали.

Основні області промислового застосування матеріалів класу C/SiC у вигляді вуглець-карбідокремнієвих конструкцій є галузі техніки вогнетривких, конструкційних, зносостійких, термостійких, корозійностійких та інших матеріалів [1 – 4].

Аналіз процесів газофазного осадження карбіду кремнію.

Силіційовані вуглецеві матеріали отримують в основному за двома технологіями – рідкофазного просочення і газофазного осадження. При рідкофазному просоченні вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів (ВВКМ) на основі вуглецевих волокон відбувається хімічна взаємодія розплаву кремнію та волокон. При цьому ефективність впливу вуглецевих волокон на властивості силіційованих ВВКМ значно знижується.

При газофазній технології отримання силіційованих або піроущільнених карбонізованих вуглепластиків хімічної взаємодії вуглецевих волокон з осадженим кремнієм та його карбідами не відбувається. Функціональні параметри таких композиційних матеріалів значно зростають.

Газофазні методи осадження карбіду кремнію реалізуються за технологією хімічного газофазного осадження, хімічної газофазної інфільтрації, парофазного осадження, просоченням та піролізом із газової фази.

Піролітичний карбід кремнію утворюються в результаті термічної дисоціації кремнійорганічних сполук, найчастіше тетрахлориду кремнія (SiCl_4) або метилтрихлорсилану (CH_3SiH_3).

У промисловості при ущільненні піролітичним карбідом кремнію армованих композиційних матеріалів кремнійорганічні сполуки в зону реакції потрапляють спільно з воднем або метаном, які одночасно є газом-відновником і газом носієм.

При об'ємному ущільненні пористих вуглецевих матеріалів внаслідок протікання ряду паралельних та послідовних хімічних реакцій утворюються гетерогенні системи SiC – C. Процес осадження чистого карбіду кремнію конкуруватиме з осадженням вуглецю та суміші карбіду кремнію з вуглецем. Тому необхідно забезпечити такі умови протікання гомогенно-гетерогенних процесів, які б реалізувати осадження чистого SiC.

Механізм та кінетика реакцій утворення карбіду кремнію з газової фази залежать від багатьох факторів: температури, тиску, швидкості потоку, складу суміші та агрегатного стану вихідних сполук. Змінюючи їх, можна керувати структурою та властивостями композиційних матеріалів, що ущільнюються.

Залежно від температури утворюються тверді продукти, що мають різну густину і колір, а також розміри кристалів.

Наприклад, при піролізі метилтрихлорсилану в інтервалі температур 800-1000°C утворюється SiC високої щільності та фіолетового відтінку. З підвищенням температури піролізу метилтрихлорсилану колір покриття переходить у сірий. Розмір кристалів становить близько 22 нм. Вихід SiC знаходиться в межах 25–35%. Максимальний вихід кремнію карбіду спостерігається в інтервалі температур 1250–1500°C. Підвищення температури до 1600°C не істотно впливає на вихід SiC.

У роботах [5, 6] представлені результати осадження карбідокремнієвого покриття з газової фази на основі метилтрихлорсилану домішками водню і аргону. У роботі [7] проведено дослідження щодо впливу відношення підкадення до об'єму підкладки при осадженні SiC із трихлорметилсилану. Встановлено, що при температурі 900 °C реалізується максимальна швидкість осадження Si, а при температурі вище 1050 °C осадження Si практично зупиняється.

Цікаве дослідження представлено у роботі [8]. Наведено результати осадження SiC при атмосферному тиску з хімічно чистого трихлорметилсилану із застосуванням H_2 та HCl . Встановлено, що в інтервалі температур 1000 – 1300°C осаджується стехіометричний SiC. Збільшення концентрації HCl знижує швидкість утворення SiC, а за високої концентрації HCl процес осадження SiC практично зупиняється.

Наведено результати дослідження швидкостей осадження SiC із суміші газів на основі SiCl_4 , пропану та водню з аргоном. Показано, що при температурі 2100°C і тиску 22,6 кПа швидкість осадження SiC становить 150 мкм/год [9].

На швидкості осадження SiC впливає і матеріал підкладення. Швидкість осадження SiC на підкладку з графіту при температурі 1400 °C з суміші трихлорметилсилану і H_2

становить 0,48 мг/(см²хв) [10], а швидкість осадження на поверхню з молібдену становить 0,9 мг/(см²хв) [8].

Постановка задачі спрямована на розробку математичної моделі осадження карбіду кремнію на пористу поверхню вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів із суміші газів на основі метану – CH₄ або тетрахлориду кремнію – SiCl₄.

Для вирішення поставленої задачі необхідно знайти рішення локальних задач:

- оцінити термодинаміку процесів розкладання вуглеводнів у процесі піролізу;
- розробити структурну схему хімічних реакцій у газовому середовищі метану та тетрахлориду кремнію;
- оцінити константи рівноваги речовин та продуктів високотемпературного пролізу вуглеводнів; – оцінити продуктивність реактора з осадження карбіду кремнію

Методи розв'язання поставлених завдань. Піролітичний карбід кремнію утворюється в результаті термічної дисоціації кремнійорганічних сполук, найчастіше тетрахлориду кремнію (SiCl₄) або метилтрихлорсилану (CH₃SiH₃).

У промисловості при ущільненні піролітичним карбідом кремнію армованих композиційних матеріалів кремнійорганічні сполуки в зону реакції потрапляють спільно з воднем або метаном, які одночасно є газом-відновником і газом носієм.

При об'ємному ущільненні пористих вуглецевих матеріалів внаслідок протікання ряду паралельних та послідовних хімічних реакцій утворюються гетерогенні системи SiC – C. Процес осадження чистого карбіду кремнію конкуруватиме з осадженням вуглецю та суміші карбіду кремнію з вуглецем. Тому необхідно забезпечити такі умови протікання гомогенно-гетерогенних процесів, які б реалізувати осадження чистого SiC.

Механізм та кінетика реакцій утворення карбіду кремнію з газової фази залежать від багатьох факторів: температури, тиску, швидкості потоку, складу суміші та агрегатного стану вихідних сполук. Змінюючи їх, можна керувати структурою та властивостями композиційних матеріалів, що ущільнюються.

Залежно від температури утворюються тверді продукти, що мають різну густину і колір, а також розміри кристалів.

Наприклад, при піролізі метилтрихлорсилану в інтервалі температур 800–1000°C утворюється SiC високої щільності та фіолетового відтінку. З підвищенням температури піролізу метилтрихлорсилану колір покриття переходить у сірий. Розмір кристалів становить близько 22 нм. Вихід SiC знаходиться в межах 25–35%. Максимальний вихід кремнію карбіду спостерігається в інтервалі температур 1250–1500°C. Підвищення температури до 1600°C не істотно впливає на вихід SiC.

Використання газових сумішей метилтрихлорсилану та метану дозволяє отримати матеріал, який може містити до 75% структурно-вільного вуглецю. Мікроструктура таких матеріалів шарувата з регулярним чергуванням шарів піровуглецю та карбіду кремнію. Цей ефект пояснюється тим, що в прикордонному шарі осадження карбіду кремнію на один або два порядки вище за швидкість осадження піровуглецю. При хімічних реакціях відбувається збіднення газової фази атомами кремнію, що призводить до осадження піровуглецю, а це, у свою чергу, сприяє дифузії в прикордонний шар кремнійорганічної сполуки та осадження карбіду кремнію. У шаруватих структурах, як правило, виявляються дві структурні форми SiC – кубічна β – SiC з параметром решітки 0,4358 нм та гексагональна – α – SiC.

При низьких температурах піролізу утворюються дрібнозернисті структури технічного вуглецю та карбіду кремнію. Рентгенографічний аналіз продуктів піролізу показали, що сажистий наліг із вуглецю містить домішку кубічного β – SiC.

При підвищених витратах метилтрихлорсилану швидкість реакції зменшується. Це, очевидно, обумовлюється насиченням поверхні реагентом.

Застосування водню як транспортний газ збільшує вихід і швидкість осадження SiC, а також збільшує поріг сажеутворення через зменшення концентрації метилтрихлорсилану в реакційній зоні. Крім того, присутність водню в реакційній зоні знижує можливість осадження піролітичного вуглецю.

Швидкість осадження карбіду кремнію залежить також від концентрації вихідних компонентів в газовому середовищі, так і від температури поверхні осадження.

Процес термічного розкладання вуглеводнів вимагає значних енергетичних витрат подолання сил міжмолекулярного взаємодії молекулі і тому сильно ендотермічний, тобто йде із поглинанням тепла.

Енергія дисоціації зв'язків різних газоподібних продуктів термічного розкладання метану наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Термічне розкладання вуглеводнів

Реакції	Енергія дисоціації, кДж/моль
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	427
$\text{CH}_3 \cdot \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$	364
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	406
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 \cdot + \text{H}$	430
$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	477
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3$	340
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{CH}_2$	550

Реакція водневого відновлення елементів з кремнійорганічної сполуки також ендотермічна. Вона може бути представлена сумою реакцій термічної дисоціації (Q_1) та екзотермічної реакції взаємодії водню та кремнійорганічної сполуки (Q_2).

Наприклад, ендотермічна реакція термічного розкладання тетрахлориду кремнію $\text{SiCl}_4 \leftrightarrow \text{Si} + 2\text{Cl}_2$ має значення ΔH_{298}^0 , що дорівнює 632 кДж/моль ($Q_1 = -632$ кДж/моль). Екзотермічна реакція утворення хлористого водню $2\text{H}_2 + 2\text{Cl}_2 \leftrightarrow 4\text{HCl}$ має значення ΔH_{298}^0 , що дорівнює -367 кДж/моль ($Q_2 = 367$ кДж/моль).

Підсумовування наведених вище реакцій дає реакцію відновлення кремнію з його тетрахлориду $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{Si} + 4\text{HCl}$, значення ΔH_{298}^0 якої дорівнює $632 - 357 = 265$ кДж/моль ($Q = -265$ кДж/моль).

Таким чином, з таблиці 1 та наведеного прикладу видно, що тепловий ефект реакції дисоціації метану та водневого відновлення (265 кДж/моль) значно менше теплового ефекту реакції термічного розкладання кремнію тетрахлориду (632 кДж/моль).

Це означає, що термічне розкладання метану і подальше водневе відновлення вимагають менших енергетичних витрат і тому ці процеси можуть протікати при нижчій температурі, ніж термічна дисоціація кремнійорганічних елементів.

У процесі термічного розкладання метану та водневого відновлення можливе утворення проміжних хімічних сполук у результаті протікання ряду паралельних та послідовних реакцій. У зв'язку з цим виникає необхідність проведення термодинамічного та кінетичного аналізу усієї системи.

Термодинамічний аналіз передбачає встановлення термічної стабільності газів від температури шляхом розрахунку вільної енергії Гібса, а потім встановлення максимального виходу продуктів реакції.

З курсу фізичної хімії відомо, що для розрахунку рівноваги будь-якої системи необхідно скласти систему рівнянь та вирішити її чисельним методом на ПК.

Розглянемо методику складання такої системи рівнянь. Насамперед, необхідно скласти схему складних хімічних реакцій. Для цього слід записати всі можливі з'єднання, які можуть утворюватись у системі. Потім необхідно встановити число незалежних хімічних реакцій та для них записати рівняння закону діючих мас, що включають невідомі рівноважні парціальні тиски компонентів.

Незалежною реакцією є така, що не може бути отримана лінійною комбінацією інших. Відмінною ознакою незалежної реакції є наявність хоча б одного компонента, що не зустрічається в інших реакціях. Число незалежних реакцій визначається за кількістю компонентів та сортів атомів, тобто. $r = U - e$, де e – число сортів атомів (число електронів) присутніх у системі; U – число компонентів, що утворюються цими атомами.

Усі сорти атомів поділяються на дві групи. До першої групи відносяться сорти атомів, що не конденсують, що знаходяться тільки в парогазовій фазі – e^g . До другої групи – сорти атомів, що знаходяться у конденсуючій фазі – e^k .

Для визначення всіх невідомих необхідно систему рівнянь закону діючих мас доповнити числом рівняння, рівним числу сортів атомів, $e = e^g + e^k$.

Ці рівняння складаються з розгляду матеріального балансу у системі. Для складання рівнянь матеріального балансу запроваджують поняття гіпотетичного тиску атомів \tilde{P}_i у парогазовій фазі. Рівноважний гіпотетичний тиск \tilde{P}_i° зв'язується з шуканим рівноважним парціальним тиском компонента рівнянням

$$\tilde{P}_i = \sum_{j=1}^{u'} v_{ij} \cdot P_j, \quad (1)$$

де u' – число компонентів у парогазовій фазі; v_{ij} – число атомів i -того сорту в компоненті j ;

У ізохоричному процесі в закритій системі рівноважний гіпотетичний тиск атома, що не конденсується, дорівнює вихідному гіпотетичному тиску $\tilde{P}_{i\infty}$:

$$\tilde{P}_i = \sum_{j=1}^{u'} v_{ij} \cdot P_j = \tilde{P}_{i\infty} = const. \quad (2)$$

Очевидно число таких рівнянь дорівнює числу сортів атомів, що не конденсуються $S^e = e^e$.

В ізобаричному процесі в замкнутій системі незмінним залишається відношення гіпотетичних тисків атомів різного сорту (i, k), що не переходять у конденсовану фазу:

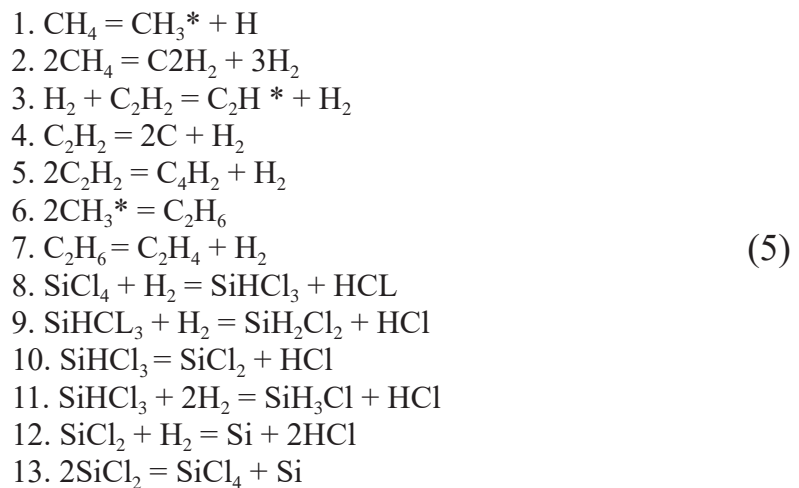
$$\xi_i = \frac{\tilde{P}_i^\circ}{\tilde{P}_k^\circ} = \frac{\tilde{P}_{i\infty}}{\tilde{P}_{k\infty}} \quad (3)$$

Таких рівнянь то, можливо складено, $e^e - 1$ тобто $S^e = e^e - 1$.

Однак у цьому випадку додається ще одне рівняння, що задає постійність тиску в системі

$$\sum_{j=1}^{u'} P_j = P_\infty = const. \quad (4)$$

При отриманні піролітичного карбїду кремнію SiCl_4 і CH_4 можливу схему хімічних перетворень можна представити у такому вигляді:



З системи (5) формалізована модель процесу представляється у вигляді схеми хімічних реакцій (рисунок 1).

Реакції 1–8 системи (5) характеризують термічний розпад метану і SiCl_4 згідно зі схемою наведеною на рисунку 1.

В системі (5) не враховані органокремнієві сполуки, наприклад, CH_3SiCl_3 , диметилзаміщені та триметилзаміщені хлорсилани через малу їх кількість.

З достатньою мірою достовірності можна прийняти, що система характеризується шістнадцятьма компонентами: 1) CH_4 ; 2) CH_3^* ; 3) H_2 ; 4) C_2H_2 ; 5) C_2H ; 6) C_4H_2 ; 7) C_2H_6 ; 8) C_2H_4 ; 9) C_2H_3 ; 10) SiCl_4 ; 11) SiHCl_3 ; 12) SiH_2Cl_2 ; 13) SiCl_2 ; 14) SiCl_3 ; 15) HCl ; 16) Si_{TB} і містить чотири сорти атомів: водню, вуглецю, хлору та кремнію.

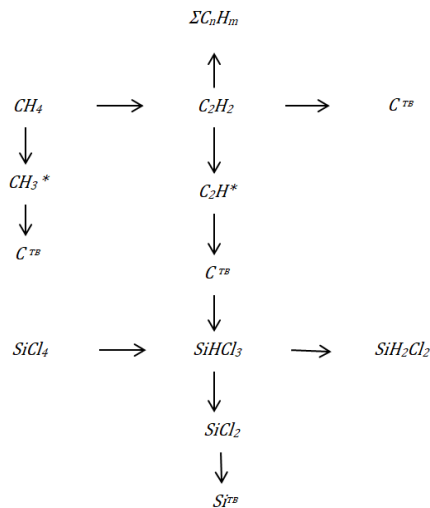


Рисунок 1 – Структурна схема хімічних реакцій в газовому середовищі CH_4 і $SiCl_4$

Тиск насиченої пари кремнію при температурі водневого відновлення дуже мало, тому компонент Si^r можна не враховувати.

Отже, кількість незалежних реакцій, для яких необхідно записати рівняння закону діючих мас, дорівнюватиме дванадцяти ($r = u - e = 16 - 4 = 12$).

Остання реакція диспропорайонування дихлориду кремнію може бути отримана лінійною комбінацією трьох попередніх відніманих з дев'ятої, восьмої та десятої реакцій.

Рівняння закону мас для дванадцяти незалежних реакцій запишуться у вигляді:

$$\begin{aligned}
 K_{P_1} &= \frac{P_0 P_3^\circ}{P_1^\circ}; K_{P_2} = \frac{P_1^\circ (P_3^\circ)^3}{(P_2^\circ)^2}; K_{P_3} = \frac{P_5^\circ P_3^\circ}{P_3^\circ P_4^\circ}; \\
 K_{P_4} &= \frac{P_3^\circ}{P_4^\circ}; K_{P_5} = \frac{P_6^\circ P_3^\circ}{(P_4^\circ)^2}; K_{P_6} = \frac{P_7^\circ}{(P_2^\circ)^2}; \\
 K_{P_7} &= \frac{P_8^\circ P_3^\circ}{P_7^\circ}; K_{P_8} = \frac{P_{11}^\circ P_{15}^\circ}{P_{10}^\circ P_3^\circ}; K_{P_9} = \frac{P_{12}^\circ P_{15}^\circ}{P_{11}^\circ P_3^\circ}; \\
 K_{P_{10}} &= \frac{P_{14}^\circ P_{15}^\circ}{P_{11}^\circ}; K_{P_{11}} = \frac{P_{13}^\circ (P_{15}^\circ)^2}{P_{11}^\circ (P_3^\circ)^2}; K_{P_{12}} = \frac{(P_{15}^\circ)^2}{P_{14}^\circ P_3^\circ}.
 \end{aligned} \tag{6}$$

Отримали дванадцять рівнянь, що містять чотирнадцять відомих рівноважних парціальних тисків. Константа рівноваги реакції K_p залежно від температури визначається виразом

$$\ln K_p = - \left(\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} \right) + \left(\frac{\Delta S_T^\circ}{R} \right), \tag{7}$$

де ΔH_T° і ΔS_T° – зміна ентальпії та ентропії системи при температурі процесу. Величини ΔH_T° і ΔS_T° – можуть бути розраховані за табличними термодинамічними даних: стандартним значенням ентальпії та ентропії компонентів та температурної залежності їхньої теплоємності.

Ущільнення пористих матеріалів із газової фази здійснюється в реакторі проточного типу і розрахунок слід проводити для ізобаричних умов.

В ізобаричному процесі незмінним залишається відношення гіпотетичних тисків атомів різного сорту, що не переходять у конденсовану фазу $\xi = P_{i\infty} / P_{j\infty}$. Таких рівнянь для атомів хлору і повітря, що не конденсуються, може бути складено одне, тобто

(8)

До цього рівняння необхідно додати рівняння сталості тисків у системі. Таким чином отримали необхідні чотирнадцять рівнянь, що містять чотирнадцять невідомих.

Справді, відповідно до рівнянням визначення одержимо $S^e = e^e - 1 = 2 - 1 = 1$, тобто, число рівнянь матеріального балансу для атомів, що конденсуються, дорівнює нулю.

Рівняння матеріального балансу для атомів, що не конденсуються, запишеться у вигляді:

$$\xi = \frac{\tilde{P}_{Cl}^{\circ}}{\tilde{P}_H^{\circ}} = \frac{\sum_{j=1}^{14} \nu_{Cl} P_j^{\circ}}{\sum_{j=1}^{14} \nu_{Hj} P_j^{\circ}} = \frac{4P_{10}^{\circ} + 3P_{11}^{\circ} + 2P_{12}^{\circ} + P_{13}^{\circ} + 2P_{14}^{\circ} + P_{15}^{\circ}}{4P_1^{\circ} + 3P_2^{\circ} + 2P_3^{\circ} + 2P_4^{\circ} + P_5^{\circ} + 6P_7^{\circ} + 4P_8^{\circ} + P_{11}^{\circ} + 2P_{12}^{\circ} + 3P_{13}^{\circ} + P_{15}^{\circ}} \quad (9)$$

Рівняння сталості тиску в системі записується у такому вигляді

$$\sum_{j=1}^{14} P_j = 1 \text{ або } \sum_{j=1}^{14} P_i = P_{\infty} = const \quad (10)$$

знаючи рівноважний склад газової фази, можна визначити рівноважний вихід вуглецю та кремнію для різних температур.

Визначимо відношення числа атомів кремнію та хлору, що перебувають у рівноважній парогазовій суміші за формулою:

$$\xi = \frac{\sum_{j=1}^{14} \nu_{Sij} P_j^{\circ}}{\sum_{j=1}^{14} \nu_{Clj} P_j^{\circ}} = \frac{P_{10}^{\circ} + P_{11}^{\circ} + P_{12}^{\circ} + P_{13}^{\circ} + P_{14}^{\circ}}{4P_{10}^{\circ} + 3P_{11}^{\circ} + 2P_{13}^{\circ} + P_{13}^{\circ} + 2P_{14}^{\circ} + P_{15}^{\circ}} \quad (11)$$

Тоді рівноважний вихід кремнію дорівнюватиме

$$\beta_{Si}^{\circ} = 1 - \frac{\nu_{Cl}}{\nu_{Si}} \xi = 1 - 4\xi \quad (12)$$

Подібним чином визначається рівноважний вихід вуглецю з газової фази.

Реакція взаємодії твердого кремнію з вуглецем



характеризується зміною енергії Гіббса

$$\Delta G_{298-1683K}^{\circ} = -53510 + 6,95T .$$

Для реакції за участю рідкого кремнію



рівняння зміни енергії Гіббса має вигляд

$$\Delta G_{1683-2000K}^{\circ} = -100600 + 34,9T .$$

По рівноважному виходу кремнію та вуглецю можна розрахувати продуктивність реактора в квазірівноважному режимі при малих швидкостях подачі реакційної суміші в реактор за формулою

$$q_p = m \cdot \beta^{\circ} \cdot J \quad (13)$$

де J – витрата реакційного газу, моль/с; β° – збалансований вихід твердого продукту; m – маса елемента в одному молі реакційного газу.

Потік компонентів на поверхню площею F для квазірівноважного режиму можна виразити через щільність потоку вихідного компонента реагує суміші на вході в реактор J і рівноважний вихід елемента β_e° за формулою

$$j_e = \beta_e^{\circ} \cdot J / F \quad (14)$$

При збільшенні швидкості подачі реакційних компонентів газової суміші можна перейти від квазірівноважного режиму до дифузійного, а потім і кінетичного режиму, коли швидкість гетерогенного процесу лімітує швидкість поверхневих процесів.

Для дифузійного режиму у стаціонарних умовах рівняння (14) запишеться у вигляді

$$j_e = \beta_e^{\circ} \cdot \frac{J}{F} = \frac{\beta_e^{\circ} \cdot D_{\circ j}}{\delta_j \cdot RT} \cdot (P_{j\infty} - P_j^{\circ}) \quad (15)$$

де $P_{j\infty}, P_j^\circ$ – парціальний тиск компонента в основній масі потоку, що рухається, і його парціальний тиск на поверхні в результаті протікання хімічної реакції.

Рівняння (15) записано для випадку, коли температура та коефіцієнт дифузії не змінюються.

Для випадку, коли на товщині дифузійного шару δ температура змінюється за лінійним законом від $T(0)$ на поверхні до T_∞ на максимальній товщині прикордонного шару z , тобто:

$$T = T(0) + \frac{[T_\infty - T(0)]z}{\delta} = T(0) + \left(\Delta T \cdot \frac{z}{\delta} \right)$$

рівняння (15) матиме вигляд:

$$j_e = \frac{\beta_e^\circ J}{F} = \frac{\beta_e^\circ D_{0j} \Delta T}{\delta_j^2 R T_0^2} \ln \left[\frac{T_\infty}{T(0)} \right] (P_{j\infty} - P_j^\circ) \quad (16)$$

Виразивши в рівняннях (15) та (16) потоки j через рівноважний парціальний тиск компонентів та їх кінетичні коефіцієнти, отримаємо:

$$j_{ej} = \sum_j v_{ej} \frac{\beta_e^\circ D_{0j}}{\delta_j R T} P_j^\circ \quad (17)$$

$$j_{ej} = \sum_j v_{ej} \frac{\beta_e^\circ D_{0j} \Delta T}{\delta_j R T_0^2} \ln \left[T_\infty / T(0) \right] P_j^\circ \quad (18)$$

Вирази (17) та (18) використовуються для складання рівняння матеріального балансу в системі при оцінці впливу тепло- та масообміну на рівноважний вихід елементів.

Позначимо в рівняннях (17) та (18)

$$\frac{D_{0j}}{\delta_j R T} = A$$

$$\left(\frac{D_{0j}}{\delta_j R T_0^2} \right) \ln \left[\frac{T_\infty}{T(0)} \right] = B$$

і запишемо рівняння матеріального балансу для атомів хлору і водню (9), що не конденсуються, у вигляді:

– для дифузійного режиму

$$\xi_{j\infty} = A_{H_2} \sum_{j=1}^{14} v_{Cl_j} A_j P_j^\circ / A_{SiCl_4} \sum_{j=1}^{14} v_{H_j} A_j P_j^\circ \quad (19)$$

– для режиму за наявності теплового прикордонного шару.

$$\xi_{j\infty} = B_{H_2} \sum_{j=1}^{14} v_{Cl_j} B_j P_j^\circ / B_{SiCl_4} \sum_{j=1}^{14} v_{H_j} B_j P_j^\circ \quad (20)$$

Використовуючи рівняння (19) і (20) у системі замість рівняння (9), можна оцінити вплив тепло– та масообміну на рівноважний вихід елементів та за формулою (13) розрахувати продуктивність реактора.

Висновки. З аналізу процесів осадження карбиду кремнію встановлено, що найбільш актуальним є хіміко-термічне осадження з газової суміші метану та тетрахлориду кремнію. У цьому випадку досягається стехіометричне осадження SiC без ушкодження вуглецевих волокон у карбонизованих вуглепластиках з карбідизованою матрицею.

В роботі розроблено схему термохімічних реакцій процесу пролізу вуглеводнів на основі метану, тетрахлориду кремнію та продуктів їх розкладання. Визначено константи рівноваги уявлення термохімічних реакцій. Визначено кінцеві формули для оцінки продуктивності термохімічного реактора в умовах квазірівноважного режиму осадження карбиду кремнію.

Бібліографічний перелік

1. Гнесин Г.Г. Бескислородные керамические материалы. Киев: Техніка, 1987. 152 с.
2. Орданьян С.С., Чупов В.Д. Методы получения, свойства и области применения конструкционных керамических материалов на основе карбида кремния. *Огнеупоры и техническая*

керамика, 2004. №8. С. 28–30. 3. Полищук А. Высоковольтные диоды Шоттки и из карбида кремния в источниках электропитания с преобразованием частоты. *Компоненты и технологии*, 2004. №5. С. 6–9.

4. Патент 92015952А Способ получения изделий из углерод–карбидокремниевое композиционного материала и углерод–карбидокремниевый композиционный материал. В.И. Костиков, А.В. Демин, С.А. Колесников, В.В. Конокотин, Р.В. Понкратова, 1992.

5. Wang L., Zhang W. Effect of free carbon on micro-mechanical properties of a chemically vapor deposited SiC coating. *Ceramics International*, 2018. Vol. 44. P. 17118–17123.

6. Yang L., Chen Z., Wang B. Chemical vapor deposition of SiC at different molar ratios of hydrogen to methyltrichlorosilane. *Journal of Central South University of Technology*, 2009. Vol. 16. P. 0730–0737.

7. Zhang W., Huttinger G. CVD of SiC from Methyltrichlorosilane. Part I: Deposition Rates. *Chemical Vapor Deposition*, 2001. Vol. 7. P. 167–172.

8. Papasouliotis G., Sotirchos S. Experimental study of atmospheric pressure chemical vapor deposition of silicon carbide from methyltrichlorosilane // *Journal of Material Research*, 1999. Vol. 14. P. 3397–3409.

9. Nigam S., Chung H., Polyakov F. Growth kinetics study in halide chemical vapor deposition of SiC. *Journal of Crystal Growth*, 2005. Vol. 284. P. 112–122.

10. Lee Y., Choi D. The effect of diluent gases on the growth behavior of CVD SiC films with temperature. *Journal of Materials Science*, 2000. Vol. 35. P. 4519–4526.

References

1. Gnesin H.G. Oxygen-free ceramic materials. Kyiv: Technika, 1987. 152 p.

2. Ordanyan S.S., Chupov V.D. Production methods, properties and areas of application of structural ceramic materials based on silicon carbide. *Refractories and technical ceramics*, 2004. No. 8. P. 28–30.

3. Polishchuk A. High-voltage Schottky diodes and silicon carbide diodes in power sources with frequency conversion. *Components and Technologies*, 2004. No. 5. P. 6–9.

4. Patent 92015952A Method of obtaining products from carbon–silicon carbide composite material and carbon–silicon carbide composite material. YOU. Kostikov, A.V. Demin, S.A. Kolesnikov, V.V. Konokotin, R.V. Ponkratova, 1992.

5. Wang L., Zhang W. Effect of free carbon on micro-mechanical properties of a chemically vapor deposited SiC coating. *Ceramics International*, 2018. Vol. 44. P. 17118–17123.

6. Yang L., Chen Z., Wang B. Chemical vapor deposition of SiC at different molar ratios of hydrogen to methyltrichlorosilane. *Journal of Central South University of Technology*, 2009. Vol. 16. P. 0730–0737.

7. Zhang W., Huttinger G. CVD of SiC from Methyltrichlorosilane. Part I: Deposition Rates. *Chemical Vapor Deposition*, 2001. Vol. 7. P. 167–172.

8. Papasouliotis G., Sotirchos S. Experimental study of atmospheric pressure chemical vapor deposition of silicon carbide from methyltrichlorosilane // *Journal of Material Research*, 1999. Vol. 14. P. 3397–3409.

9. Nigam S., Chung H., Polyakov F. Growth kinetics study in halide chemical vapor deposition of SiC. *Journal of Crystal Growth*, 2005. Vol. 284. P. 112–122.

10. Lee Y., Choi D. The effect of diluent gases on the growth behavior of CVD SiC films with temperature. *Journal of Materials Science*, 2000. Vol. 35. P. 4519–4526.

Skachkov Viktor, professor, Doctor of Technical Sciences, Zaporizhia National University. ORCID: 0000-0002-4447-4641

Karpenko Anna, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University. ORCID: 0000-0003-3504-0283

Varchenko Dmytro, PhD, postgraduate Zaporizhia National University, ORCID: 0009-0007-0993-0545

Netyaga Andrii, student Zaporizhia National University

Ryabchuk Mykola, student Zaporizhia National University

SIMULATION OF COMPOSITE MATERIALS COMPOSITION PROCESSES WITH SILICON PYROCARBIDE

The paper examines the peculiarities of obtaining and using materials of the C/SiC class in the form of carbon-silicon carbide structures in various fields of technology. The work is

aimed at developing a mathematical model of the deposition of pyrolytic silicon carbide on the porous surface of carbon-carbon composite materials from a mixture of gases based on methane CH_4 and SiCl_4 .

Pyrolytic silicon carbide is formed as a result of thermal dissociation of organosilicon compounds of silicon tetrachloride (SiCl_4) or methyltrichlorosilane (CH_3SiH_3).

When compacting reinforced composite materials with pyrolytic silicon carbide, organosilicon compounds enter the reaction zone together with hydrogen or methane, which are both a reducing gas and a carrier gas. The deposition process of pure silicon carbide competes with the deposition of carbon and mixtures of silicon carbide with carbon. Therefore, one of the tasks of the work is to ensure such conditions for the flow of homogeneous-heterogeneous processes, which would realize the deposition of pure SiC.

During the pyrolysis of methyltrichlorosilane in the temperature range of 800-1000 °C, high-density SiC with a purple hue is formed. As the pyrolysis temperature of methyltrichlorosilane increases, the color of the coating changes to gray. The size of the crystals is about 22 nm. The yield of SiC is in the range of 25-35%. The maximum yield of silicon carbide is observed in the temperature range of 1250 – 1500 °C. Increasing the temperature to 1600 °C does not significantly affect the yield of SiC.

During the research, it was established that the most relevant is chemical-thermal deposition from a gaseous mixture of methane and silicon tetrachloride, during which stoichiometric deposition of SiC is achieved without damage to carbon fibers in carbonized carbon plastics with a carbidized matrix.

The paper defines the theoretical equilibrium constants of representations of thermochemical reactions. Formulas for evaluating the productivity of a thermochemical reactor under the conditions of a quasi-equilibrium regime of silicon carbide deposition have been determined.

Key words: pyrocarbide, carbide-silicon composite materials, carbon, silicon, silicon tetrachloride, methane.

Стаття надійшла до редакції 05.10.2023 р.