$$Q_R = \frac{N_1 - Q_{W_N} - Q_N - Q_{g_2}}{1 + Q_{W_N}/Q_N} \quad (30)$$

Результаты проведенного теплового баланса термических процессов оксалатов РЗЭ могут быть использованы при оптимизации процессов термического разложения других соединений при высоких температурах.

Список использованной литературы

1. Поляков С. П., Солопов Н. Д., Твердохлебов В. И. К вопросу распределения частиц порошка в плазменной струе // Исследования плазмохимических процессов и плазменных устройств. – Минск: ИТМО АН БССР, 1975. – С. 79–91.
2. Моссэ А. Л., Буров И. С. Обработка дисперсных материалов в плазменных реакторах. – Минск: Наука и техника, 1980. – 208 с.
3. Горбис З. Р. Теплообмен и гидромеханика дисперсных сквозных потоков. – М.: Энергия, 1970. – 423 с.

Рецензент: кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Доржуева Г.Дж.

УДК 530
DOI 10.58649/1694-9099-2026-2-434-439

Кайрыев Н.Ж., Сүйүнбаева А.Н.
Жусуп Баласагын атындагы КУУ
Кайрыев Н.Ж., Сүйүнбаева А.Н.
КНУ имени Жусупа Баласагына
Kairyev N.Z., Suiunbaeva A.N.
KNU Jusup Balasagyn

ТАЗА АЗОТ ЧӨЙРӨСҮНДӨ КРЕМНИЙ ПОРОШОК БУЮМДАРЫН РЕАКЦИЯЛЫК БЫШЫРУУ ПРОЦЕССИН САНДЫК МОДЕЛДӨӨ
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОГО СПЕКАНИЯ КРЕМНИЕВЫХ ПОРОШКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ В АТМОСФЕРЕ ЧИСТОГО АЗОТА
NUMERICAL SIMULATION OF REACTION SINTERING OF SILICON POWDER PRODUCTS IN A PURE NITROGEN ATMOSPHERE

Кыскача мүнөздөмө: Бул иште таза азот чөйрөсүндө ар кандай конфигурациядагы кремний порошок буюмдарын реакциялык бышыруунун стационардык эмес математикалык модели сунушталды. Моделдөө COMSOL Multiphysics программалык комплексинде аткарылып, цилиндр формасындагы буюмдун геометриялык параметрлеринин жылуулук-масса алмашуу процесстеринин сызыктуу эмес мүнөзүнө жана азоттошуу кинетикасына тийгизген таасирин деталдуу изилдөөгө мүмкүндүк берди. Бышыруу убактысынын буюмдардын радиусуна жана бийиктигине болгон көз карандылыгы аныкталды.

Аннотация: В работе представлена нестационарная неизотермическая математическая модель реакционного спекания кремниевых порошковых изделий различной конфигурации в атмосфере чистого азота. Моделирование выполнено в программном комплексе COMSOL Multiphysics, что позволило детально исследовать влияние геометрических параметров цилиндрического изделия на нелинейный характер процессов тепломассопереноса и кинетику азотирования. Установлены зависимости времени спекания от радиуса и высоты изделий.

Abstract: The paper presents a non-stationary non-isothermal mathematical model of reaction sintering of silicon powder products of various configurations in a pure nitrogen atmosphere. The simulation was

performed using the COMSOL Multiphysics software package, which made it possible to study in detail the influence of the geometric parameters of a cylindrical product on the nonlinear nature of heat and mass transfer processes and nitridation kinetics. The dependences of sintering time on the radius and height of the products were established.

Негизги сөздөр: кремний нитриди; реакциялык бышыруу; цилиндрдик буюмдар; математикалык моделдөө; COMSOL Multiphysics; көпшөк чөйрө; жылуулук-масса алмашуу.

Ключевые слова: нитрид кремния; реакционное спекание; цилиндрические изделия; математическое моделирование; COMSOL Multiphysics; пористая среда; тепломассоперенос.

Keywords: silicon nitride; reaction sintering; cylindrical products; mathematical modeling; COMSOL Multiphysics; porous medium; heat and mass transfer.

Введение. Керамические материалы на основе нитрида кремния обладают уникальным комплексом физико-механических свойств: высокой твёрдостью, прочностью, превосходной термостойкостью, низким коэффициентом теплового расширения и стойкостью к агрессивным химическим средам [1; 2]. В связи с этим поиск новых, экономически выгодных способов производства керамических изделий на основе нитрида кремния является весьма актуальной задачей [2; 3]. В частности, получение керамокомпозиционных материалов путём утилизации шламовых отходов кремниевого производства позволяет не только добиться существенной экономии энергетических и трудовых ресурсов, но и значительно улучшить экологическую обстановку [4].

Опыт показывает, что для получения высококачественных реакционно-спечённых нитридокремниевых (РСНК) материалов с заданной микроструктурой требуется проведение множества дорогостоящих экспериментов по подбору оптимальных режимов: температуры, времени выдержки и давления газа. Решение этой задачи можно существенно упростить с помощью теоретического анализа и математического моделирования процессов нагрева и реакционного спекания [3; 5].

Моделирование прямого азотирования пористых кремниевых заготовок представляет собой сложную комплексную проблему, включающую взаимосвязанные процессы газодинамики, тепломассопереноса и кинетики гетерогенной химической реакции между твёрдым порошком кремния и газообразным азотом [5; 6]. К настоящему времени в мировой практике предложен ряд аналитических и численных моделей гетерогенных газотвердофазных реакций [7; 8; 9; 10]. Однако во многих работах используется квазистационарное или изотермическое приближение [8], которое оправдано лишь для реакций с малым тепловыделением или для частиц очень малого размера. Поскольку тепловой эффект экзотермической реакции азотирования велик, а теплофизические свойства фаз - теплопроводность, теплоёмкость, коэффициент диффузии - существенно меняются при нагреве, пренебрежение неизотермичностью приводит к значительным погрешностям [9]. Кроме того, в большинстве известных однородных и зонных моделей реакций [10] не в полной мере учитывается диффузия Кнудсена, которая играет определяющую роль при транспорте газа в нано- и микропорах сжимающегося каркаса изделия.

В связи с вышеизложенным целью данной работы является разработка нестационарной неизотермической математической модели реакционного спекания пористых изделий из кремниевых порошков в среде азота и её компьютерная реализация в программном комплексе COMSOL Multiphysics [11]. Предлагаемая модель позволяет учитывать влияние как молекулярной, так и кнудсеновской диффузии, а также температурные зависимости свойств реагентов, что даёт возможность с высокой точностью прогнозировать кинетику азотирования изделий различной геометрии - цилиндров, трубок, тиглей и сложных фасонных изделий - и оптимизировать технологические режимы работы печей.

Постановка задачи. Пористое цилиндрическое изделие на основе порошков кремния помещается на предметный столик реактора вакуумной печи. Затем воздух внутри печи откачивается

до давления ~10^{-5} Па. После достижения высокого вакуума в реакторе печи проводится ступенчатый нагрев изделия с шагом 20 °C до температуры 900 °C [3; 4]. Задача моделируется именно с этого момента. Пусть в момент времени t = 0 в реактор печи, находящийся при температуре 900 °C, начинается напуск азота. Далее температура и давление азота в реакторе печи увеличиваются по заданному временному закону (рисунок 1). Требуется рассчитать температуру и концентрацию азота внутри пористого изделия, а также кинетику превращения кремния в нитрид кремния на основе реакции прямого азотирования:

$3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4$.

Математическая модель. Для описания эволюции температуры порошкового кремниевого изделия, концентрации азота внутри него и кинетики химической реакции прямого азотирования используется система нестационарных дифференциальных уравнений тепломассопереноса и химической кинетики. Предполагается, что твердая и газовая фазы внутри пористого изделия находятся в локальном термодинамическом равновесии с одинаковой температурой T.

Система уравнений включает в себя:

уравнение теплопроводности

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda_{eff} \nabla T) + Q R_g ;$$

уравнение непрерывности для газообразного азота в пористой среде

$$\varepsilon \frac{\partial n}{\partial t} = \nabla(D_{eff} \nabla n) - \nu R_g ;$$

уравнение кинетики локального превращения кремния в нитрид кремния

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{R_g}{n_{Si,0}} .$$

Здесь t - время; T - температура; R_g - скорость кристаллохимической реакции; D_{eff} - эффективный коэффициент диффузии; ε - пористость шликерного изделия; n и $n_{Si,0}$ - молярная концентрация азота и начальная концентрация атомов кремния соответственно; f - объемная доля нитрида кремния в изделии; ρc_p - эффективная объемная теплоемкость пористого материала, зависящая от фазового состава; λ_{eff} - эффективный коэффициент теплопроводности; Q - теплота реакции; ν - стехиометрический коэффициент.

Давление газа в порах определяется по уравнению состояния идеального газа:

$$p = n k_B T ,$$

где k_B - постоянная Больцмана.

Кинетика химической реакции. Скорость реакции взаимодействия кремния с азотом определяется выражением:

$$R_g = k \cdot a_s \cdot n \cdot F(f) .$$

Константа скорости реакции k задается по формуле Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{R_u T} \right),$$

где E_A - энергия активации, R_u - универсальная газовая постоянная. Удельная поверхность сквозной пористости a_s для микрозерен сферической формы радиуса r_g оценивается как:

$$a_s = \frac{3\varepsilon}{r_g} .$$

Функция $F(f)$ описывает изменение геометрии реагирующей поверхности по мере протекания реакции и задается в виде эмпирической степенной зависимости.

Учет явлений переноса. В условиях неизотермического спекания теплофизические свойства твердой и газовой фаз существенно зависят от температуры.

Диффузия газа. Транспорт молекул азота сквозь пористую среду зависит от структуры пор (пористости, извилистости) и длины свободного пробега молекул газа . В математической модели эффективный коэффициент диффузии D_{eff} учитывает вклады как молекулярной диффузии (в соответствии с кинетической теорией Чепмена-Энскога), так и кнудсеновской диффузии, доминирующей в узких порах .

Теплообмен. Эффективный коэффициент теплопроводности λ_{eff} рассчитывается с учетом коэффициентов теплопроводности газовой и твердой кристаллических фаз. На границе изделия теплообмен с окружающей средой определяется суммой конвективной (на основе числа Нуссельта) и излучательной (по закону Стефана-Больцмана) составляющих .

Начальные и граничные условия. Перед началом процесса напуска азота задаются начальные условия однородного распределения температуры и нулевой доли нитрида кремния:

$$T|_{t=0} = T_0, \quad n|_{t=0} = n_0, \quad f|_{t=0} = 0 .$$

Граничные условия на внешней поверхности изделия учитывают тепло- и массоотдачу. Температура и давление азота в реакторе печи выступают в качестве внешних управляющих параметров и могут изменяться по заданному технологическому закону.

Метод решения и компьютерная реализация. Сформулированная математическая модель представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных, описывающую взаимосвязанные нестационарные процессы тепломассопереноса и гетерогенной химической реакции.

Компьютерная реализация разработанной модели и все численные расчёты реакционного спекания изделий проводились в программном комплексе COMSOL Multiphysics [11]. Данный пакет численного моделирования позволяет эффективно решать системы нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных с использованием метода конечных элементов.

Использование данного программного комплекса позволило провести виртуальные эксперименты и рассчитать кинетику спекания для реальных изделий, разработанных лабораторией порошковых материалов ИФ НАН КР для применения в промышленности Кыргызстана.

Результаты расчётов и обсуждение. В разработанной модели температура и давление азота в реакторе рассматриваются как внешние управляющие параметры, изменяющиеся по заданному временному закону (рисунок 1) в соответствии с условиями реального физического эксперимента [4].

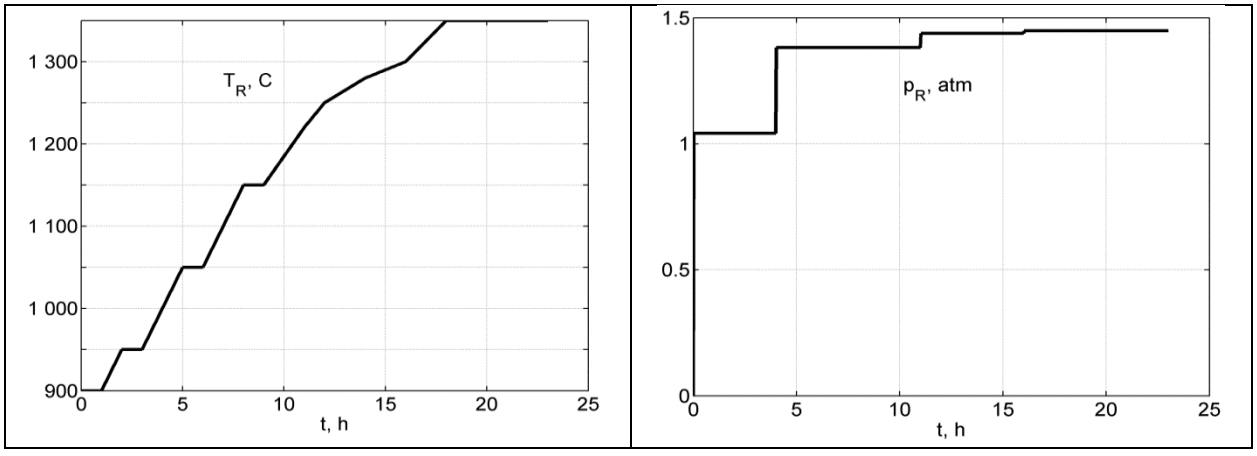


Рисунок 1. Зависимость температуры и давления азота в печи в условиях реакционного спекания изделий в лаборатории порошковых материалов ИФ им. Ж.Жээнбаева НАН КР [4]

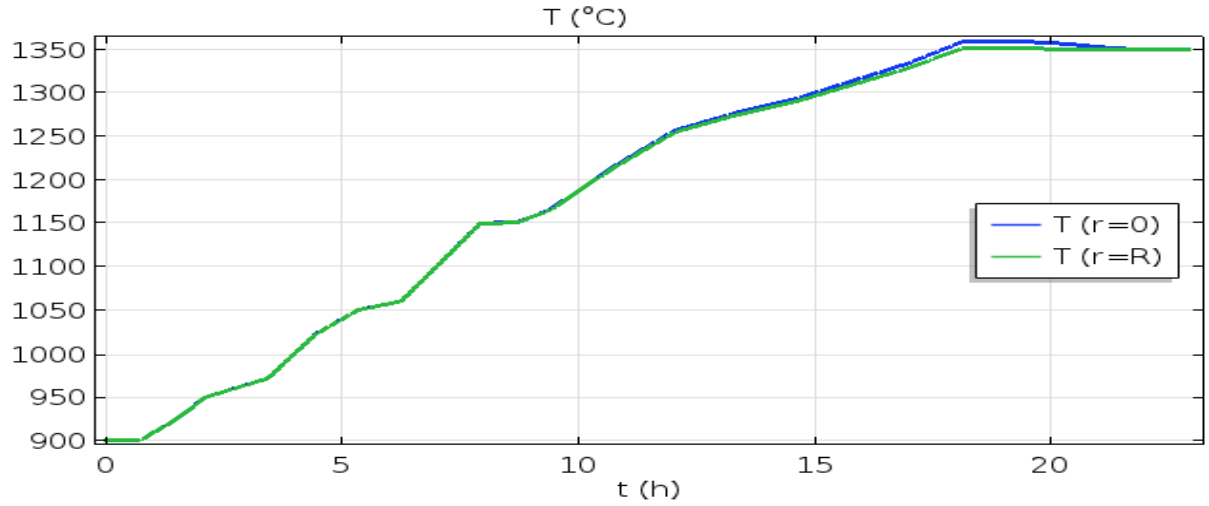


Рисунок 2. Эволюция температуры на оси и поверхности цилиндрического изделия: максимальный перепад температуры (~10 ºC) наблюдается в момент времени t = 18,3 ч.

С помощью программного комплекса COMSOL Multiphysics проведена серия вычислительных экспериментов для пористых кремниевых изделий различной геометрии и назначения. Некоторые из полученных результатов расчетов приведены на рисунках 2-3.

Динамика реакционного спекания сплошного цилиндрического изделия. Анализ кинетики азотирования базового цилиндрического образца (радиус $R = 2{,}15$ см, высота $h = 4{,}5$ см) показал, что напуск азота и увеличение его давления в печи (от 1,25 до 1,5 атм. к 4-му часу) приводят к росту концентрации молекул азота по всему объему за счет диффузии. При достижении температуры около 1100 °C инициируется процесс азотирования атомов кремния. В этот период наблюдается резкое падение концентрации свободного азота во внутренних областях изделия, поскольку диффузионный поток с поверхности не успевает компенсировать его расход на химическую реакцию.

В связи с этим реакция протекает неравномерно: вначале наиболее интенсивно азотируются приповерхностные слои, где локальная концентрация газа максимальна. По мере исчерпания непрореагировавшего кремния на периферии, фронт интенсивной реакции смещается вглубь изделия. Экзотермический характер реакции образования нитрида кремния приводит к локальному перегреву: температура во внутренних областях поднимается примерно на 10 °C выше температуры приповерхностных слоев. В целом, благодаря высокой теплопроводности кремния и его нитрида, макроскопическое распределение температуры по сечению остается достаточно однородным, а скорость спекания лимитируется именно диффузионным массопереносом азота.

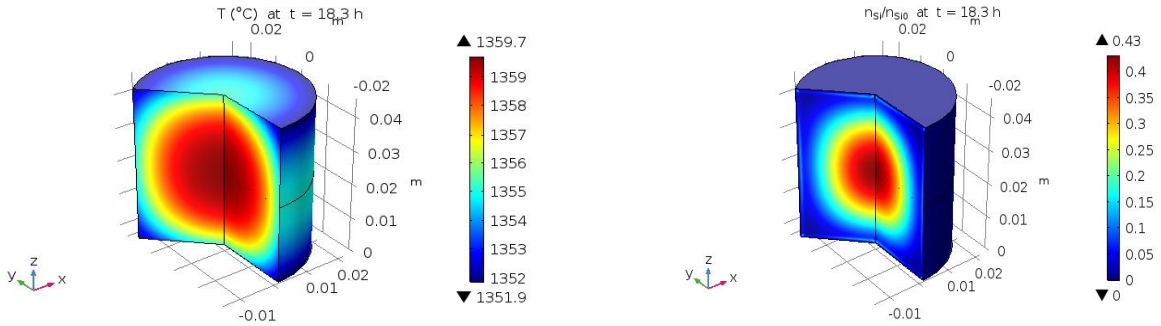


Рисунок 3. Пространственное распределение температуры и относительной концентрации атомов кремния в изделии в момент времени 18,3 ч после начала спекания

Влияние геометрических размеров (масштабный фактор). Для оценки влияния макроскопических размеров и формы на кинетику процесса были смоделированы цилиндрические изделия с различными соотношениями высоты и радиуса:

Удлиненный цилиндр (R = 2 см, h = 20 см). Увеличение высоты почти в 4,5 раза снижает удельную поверхность на 25 %. Уменьшение диффузионного потока молекул азота приводит к увеличению полного времени азотирования на 2 часа, при этом максимальный температурный перепад внутри объема составляет около 9 °C.

Плоский цилиндр (R = 5 см, h = 1 см). Увеличение удельной поверхности на 66 % способствует более равномерному азотированию. Время завершения реакции сокращается на 3 часа по сравнению с базовым цилиндром, а максимальный перепад температур падает до 3 °C.

Параметрические исследования подтверждают, что внешние факторы (температура и давление в камере), а также толщина стенок изделий оказывают критическое влияние на скорость реакции и определяют, будет ли фронт азотирования двигаться равномерно или с образованием выраженных градиентов внутри заготовки.

Список использованной литературы

1. Андриевский, Р. А. Нитрид кремния / Р. А. Андриевский, И. И. Спивак. - Москва: Металлургия, 1984. - 130 с.
2. Моделирование и технология получения керамики на основе кремния / под ред. В. М. Лелевкина, О. Н. Каныгиной. - Бишкек: Изд-во КРСУ, 2008. - 282 с.
3. Касмамытов, Н.К. Экспериментальные и модельные исследования реакционного спекания нитрида кремния: монография / Н. К. Касмамытов, Н. Ж. Кайрыев. - Бишкек: Изд-во КРСУ, 2023. - 188 с.
4. Касмамытов, Н.К. Утилизация отходов кремниевого производства / Н. К. Касмамытов. - Бишкек: ИФТПиМ, 2010. - 236 с.
5. Быков, Ю.В. Моделирование реакций азотирования и окисления кремния при микроволновом нагреве / Ю. В. Быков [и др.] // Проблемы моделирования и развития технологии получения керамики : материалы междунар. семинара. - Бишкек: Изд-во КРСУ, 2005. - С. 50–52.
6. Patisson, F. Physicochemical and thermal modeling of the reaction between a porous pellet and a gas / F. Patisson, D. Ablitzer // Powder Technology. - 2002. - Vol. 128. - P. 300–305.
7. Gupta, P. Mathematical modeling of noncatalytic fluid-solid reactions using finite volume method: nonisothermal analysis / P. Gupta, R. K. Saha // Journal of Chemical Engineering of Japan. - 2003. - Vol. 36. - P. 1298–1307.
8. Gupta P. Analysis of gas-solid noncatalytic reactions in porous particles: finite volume method / P. Gupta, R. K. Saha // International Journal of Chemical Kinetics. - 2004. - Vol. 36. - P. 1–11.
9. Valipour M.S. Modeling of multiple noncatalytic gas–solid reactions in a moving bed of porous pellets based on finite volume method / M. S. Valipour, Y. Saboohi // Heat and Mass Transfer. - 2007. - Vol. 43, № 9. - P. 881–894.
10. Szekely J. Gas–solid reactions / J. Szekely, J. W. Evans, H. Y. Sohn. - New York: Academic Press, 1976. - 400 p.
11. COMSOL Multiphysics Reference Manual, version 6.2. - Stockholm: COMSOL AB, 2024.

Рецензент: доктор физико-математических наук, профессор Касмамытов Н.К.