——— ПЛАЗМОХИМИЯ ——

УДК 533.9.15

ВЛИЯНИЕ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ СИНТЕЗА КАРБИДОВ БОРА И КРЕМНИЯ В АРГОНО-ВОДОРОДНОЙ ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЕ

© 2019 г. Л. В. Шабарова^{а, *}, П. Г. Сенников^а, Р. А. Корнев^а, А. Д. Плехович^а, А. М. Кутьин^а

^аИнститут химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород, 603950 Россия

**E-mail: shabarova@ihps.nnov.ru* Поступила в редакцию 29.05.2019 г. После доработки 20.06.2019 г. Принята к публикации 20.06.2019 г.

Предложена термогазодинамическая модель плазмохимического метода получения карбидов бора и кремния. Рассматривается турбулентное течение смеси идеальных вязких сжимаемых газов с учетом индуктивного нагрева и влияния силы электромагнитного поля на движение плазмы. Состав продуктов превращения определяется в соответствии с результатами термодинамических расчетов, при этом учитывается влияние основных продуктов синтеза на температурное поле и течение газодинамического потока в реакторе. Распределение порошкообразных частиц целевых продуктов синтеза в потоке описывается механизмом диффузии. Изучены возможности синтеза карбидов бора и кремния из их фторидов в высокочастотном индукционном плазмотроне с вихревой стабилизацией потока.

Ключевые слова: вычислительный эксперимент, идеальный газ, диффузия, термодинамика, водородное восстановление, высокочастотный индукционный разряд, карбид бора, карбид кремния **DOI:** 10.1134/S0023119319060147

Карбиды бора и кремния — соединения с углеродом, обладающие высокой температурой плавления, высокой твердостью и другими уникальными свойствами [1]. Для их получения в основном применяют карботермический [2–4] и магнийтермический [5–8] методы.

Ряд публикаций относится к плазмохимическому методу получения карбида бора, который позволяет исключить операцию измельчения и получать порошки высокой чистоты. В [9] синтез порошкообразного В₄С осуществляли в условиях ВЧИ разряда атмосферного давления на частоте 5 МГц, подавая в реактор смесь BCl₃-CH₄. Мощность, вкладываемая в разряд, составляла 30 кВт. Было установлено, что, начиная со значения концентрации углерода 21.6%, в системе преобладает кристаллический графит, а ниже 15% – карбид, содержащий свободный бор. Размер частиц в полученном порошке составлял более 1 мкм. В [10, 11] использовали дуговой разряд мощностью 3 кВт при давлении 2.5 Торр. Подавая в струю $H_2 + Ar$ смесь BCl₃-CH₄, проводили осаждение мелкозернистых слоев В₄С. При воздействии излучения CO_2 -лазера на смесь BCl_3 с CH_4 или C_2H_4 , в [12] были получены дендридные структуры B₄C с характерными размерами 2 мкм. Результаты расчета равновесных составов при получении карбида бора из треххлористого бора и углеводородов представлены в [13]. Степень превращения в карбид в высокотемпературном интервале 1800—2200 К составляет 90%. При этом в карбиде присутствует фаза углерода. Разбавление смеси исходных реагентов водородом способствует снижению степени разложения углеводородов до свободного углерода и при мольном соотношении BCl₃/CH₄ = 20 в интервале температур 2100—2400 К продукт не содержит углерода.

Для получения карбида кремния в плазме в качестве летучего соединения обычно используют метилтрихлорсилан [14]. Термодинамический анализ получения карбида кремния из метилхлорсилана (CH₃SiCl₃) в плазме аргона и водорода показывает, что максимальный выход SiC наблюдается в интервале температур 1400–1700 К [15]. Выход продукта сильно зависит от соотношения исходных компонентов и максимален при соотношении CH₃SiCl₃ : H₂ : Ar = 0.65 : 0.17 : 0.18.

Использование летучих фторидов кремния и бора для получения нанодисперсных карбидов бора и кремния в литературе ранее не рассматри-

вался. Между тем, эти вещества, обогащенные конкретными изотопами известными методами, целесообразно использовать для синтеза изотопно-модифицированных карбидов, представляющих научный и практический интерес. Как было показано в [16], прямое водородное восстановление летучих фторидов кремния и бора даже в условиях термической плазмы не дает высокого выхода целевых продуктов – кремния и бора. Ситуация может измениться в случае синтеза карбидов в смеси фторидов с углеводородами (например, метаном). Можно ожидать, что образование частиц углерода в результате пиролиза метана будет способствовать образованию затравочных центров в объеме газа, обладающих каталитической активностью, что позволит сместить равновесие в сторону образования карбида. Похожий процесс осаждения SiC и B₄C из смесей SiF₄ + + CH₄ и BF₃ + CH₄ на поверхности горячих электродов рассмотрен в [17-19].

На эффективность синтеза материалов существенное влияние оказывают газодинамические и тепловые условия в плазмохимическом реакторе. При создании конструкции реактора, обеспечивающей реализацию оптимальных термогазодинамических параметров, рациональным представляется применение виртуальных экспериментов, базирующихся на современных технологиях вычислительной гидродинамики [20-23]. В работе [24] методами вычислительной гидродинамики исследовано течение аргоно-водородной плазмы в ВЧИ плазмотроне мощностью до 50 кВт с вихревой подачей плазмообразующего газа, определены тепловые и кинетические условия индуктивного нагрева плазмы. В [16] предложена методика моделирования газодинамических и тепловых условий получения материалов в плазмохимическом реакторе, основанная на сочетании термодинамических расчетов состава плазмы, в которой химические реакции находятся в состоянии локального термодинамического равновесия [25], с моделированием конструкции реактора методами вычислительной гидродинамики. Исследования проводили для ВЧИ разряда, реализованного на промышленной установке, предназначенной для водородного восстановления летучих галогенидов. Мощность, подаваемая в плазму, составляет 35-50 кВт. ВЧИ плазмотрон представлял собой кварцевую колбу на которой размещался ВЧ индуктор. В головной части плазмотрона размещалась система тангенциальной стабилизашией газового потока. в выходной части располагались сопла для подачи реакционной смеси. Плазма в данном типе плазмотрона является термической, т.е. температура газа такова, что можно ожидать полный термический распад и термическую ионизацию. Температура газа при этом приближается к температуре электронов и можно считать, что в наиболее горячей зоне (внутри ВЧ

индуктора) наступает квазиравновесие [26]. Поэтому для данных условий были реализованы термодинамические расчеты конверсии BCl_3 и BF_3 в элементарный бор с учетом электронного и ионного газа. Это позволило определить температурные области образования целевых продуктов и, учитывая конструктивные особенности конкретного рассматриваемого плазмотрона, с помощью численного моделирования газодинамических тепловых процессов, определить оптимальные точки ввода и способ ввода реагентов в реакционную зону. В работе [27] для системы B—Cl—H, была проведена верификация численных расчетов с экспериментальными данными и было установлено хорошее соответствие между ними.

Целью настоящего исследования является расширение методики, представленной в [16] и [27], на случай моделирования синтеза карбидов бора и кремния в ВЧИ плазмохимическом реакторе. С этой целью в данной работе теоретически определены оптимальные тепловые и газодинамические условия подачи в реактор химически активной смеси при синтезе указанных карбидов.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Термодинамическое моделирование многокомпонентной плазмохимической системы выполнено по методу минимизации энергии Гиббса. При этом формулы (4), получаемые в процедуре условной минимизации энергии Гиббса (1), выражают концентрации компонентов через неопределенные множители Лагранжа λ_i.

$$G(T, P, \{n_i\})/RT = \sum_i n_i \left(g_i + \ln n_i\right) - \sum_f \overline{n}_f \ln \overline{n}_f, (1)$$

$$\sum_{i} n_{i} a_{if} - \overline{n}_{f} = 0, \quad f = 1...f_{0}, \tag{2}$$

$$\sum_{i} n_{i} a_{ij} - b_{j} = 0, \quad j = 1...j_{0}, \tag{3}$$

$$n_i = \overline{n}_f \exp\left(\sum_j a_{ij} \lambda_j - g_i\right),\tag{4}$$

$$g_i = \Delta_f H^{\circ} (298) / RT -$$

- $\Phi_{298}^{\circ} (T) / R + \begin{cases} \ln \tilde{P}, \text{ пар} \\ 0, \text{ конденсат} \end{cases}$ (5)

Решение балансных уравнений (2) и (3) по f_0 фазам и j_0 элементам относительно $\{\lambda_j\}$ после подстановки выражений (4) в (2) и (3) определяет равновесный состав гетерофазной системы. Величины g_i , включающие стандартную энтальпию образования $\Delta_f H^{\circ}(298)$ и функцию Планка $\Phi_{298}^{\circ}(T)$, содержат необходимую исходную инфор-

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 53 № 6 2019



Рис. 1. (а) Схема ВЧИ плазмохимического реактора: I – входные трубки для подачи смеси Ar : H_2 (8 трубок); 2 – выход; 3 – четырехвитковой индуктор; 4 – входные трубки для подачи газа-носителя и газов-реагентов (3 трубки); I – зона индуктивного нагрева плазмы; II – реакционная зона; III – охлаждаемый канал; D = 0.1 м, $l_{\rm I} = 0.3 \text{ м}$, $l_{\rm II} = 0.4 \text{ м}$, $l_{\rm III} = 4 \text{ м}$; (б) параметры L и α для исследования расположения и геометрии трубок ввода химически активных смесей.

мацию по каждому *i*-му компоненту. Общее давление \tilde{P} смеси компонентов плазмы в уравнении (5) дается в атмосферах. Матрица $A_{ij} = \{a_{ij}, a_{ij}\}$ кроме стехиометрических коэффициентов участия *j*-го элемента в химической формуле *i*-го вещества a_{ij} , включает коэффициенты принадлежности *i*-го компонента фазе $fa_{ij} = \{1, 0\}$. По исходному химическому составу реагентов рассчитывается элементный состав b_j системы в балансных уравнениях (3). Входящие в выражение (5) стандартные термодинамические функции конденсированных и газообразных компонентов (в случае решаемой задачи образованных элементами В, F, C, H для BF₃ и SiF₄), включая ионы и электронный газ, заимствованы из банка данных ИВТАН ТЕРМО [28].

Отметим, что использование для синтеза карбидов бора и кремния, достаточно мощной, близкой к термической, плазмы индуктивного типа обусловливает применимость к данной задаче предлагаемого метода анализа равновесной плазмы.

Моделирование газодинамических процессов проведено для плазмохимического реактора мощностью до 50 кВт с вихревой подачей плазмообразующего газа, представленного на рис. 1а. Модель включает плазмотрон I, в котором реализуется формирование и индуктивный нагрев аргоно-водородной плазмы; реакционную камеру II, в которую осуществляется подача газа-носителя (водорода), газов-реагентов и происходят

реакции водородного восстановления и синтез карбидов; а также охлаждаемый канал III, в котором целевые продукты конверсии конденсируются. На рис. 16 приведены различные конфигурации трубок 4, рассмотренные в работе при поиске оптимальной конструкции ввода химически активных смесей. Более подробное описание рис. 16 см. в разделе "Обсуждение результатов".

Моделирование газодинамики плазмохимического реактора целесообразно разбить на два этапа. На первом этапе решается задача течения аргоно-водородной индуктивно-связанной плазмы в зоне плазмотрона I [24]. Модель включает турбулентное течение вязкого сжимаемого газа в неоднородном температурном поле с учетом индуктивного нагрева газа посредством теплопроводности, конвекции и излучения, а также с учетом влияния силы электромагнитного поля на движение плазмы.

На втором этапе решается задача течения аргоно-водородной плазмообразующей смеси и поступающих из входных трубок 4 (рис. 1а), газа-носителя и газов-реагентов в зонах II и III (рис. 1). Рассматривается задача о гомогенном движении вязких сжимаемых идеальных газов (аргоно-водородная смесь, газ-носитель водород и газы-реагенты) в неоднородном температурном поле с учетом теплообмена посредством теплопроводности и конвекции. Режим течения газа полагается турбулентным. Образование продуктов реакций в гидродинамической модели определяется термодинамически обусловленной концентрацией в данной ячейке расчетной области газов-реагентов. Для описания распределения порошкообразных частиц целевых продуктов в газовой смеси применимо диффузионное представление. Трехмерная расчетная область включает реакционную зону плазмохимического реактора (зона **II** рис. 1) и охлаждаемый канал (зона **III** рис. 16).

В работе рассматривались случаи ввода в исследуемый реактор химически-активных смесей (SiF₄ + CH₄+H₂) и (BF₃ + CH₄ + H₂). Проведенные по методике (1)–(5) термодинамические расчеты указывают на возможное образование в реакторе при синтезе карбидов значительного количества газообразного и аморфного углерода, что может оказать влияние на картину течения. В этой связи в газодинамическую модель, представленную в [16], добавлены три компонента газовой смеси – необходимый для синтеза карбидов метан, поступающий из трубок 4, и образующиеся в ходе химических реакций газообразный и аморфный углерод. Течение газов описывается системой уравнений (6)–(8) [29]:

$$\operatorname{div}(f_i \rho_i \overline{V}) - S_{\operatorname{reag}} - S_{\operatorname{CH}_4} + S_{\operatorname{C(g)}} + S_{\operatorname{C(cond)}} = 0, \quad (6)$$
$$\operatorname{div}(\rho \overline{V} \times \overline{V}) = -\operatorname{grad} p +$$

+ div(
$$\mu_e(\operatorname{grad} \overline{V} + (\operatorname{grad} \overline{V})^T - \frac{2}{3}\delta \operatorname{div} \overline{V})),$$
 (7)

div
$$(\rho c_p T \times \overline{V}) = \operatorname{div}(\lambda_e \nabla T) + \frac{\partial p}{\partial t}.$$
 (8)

В (6)–(8) индекс i = 1 соответствует аргоно-водородной плазмообразующей смеси, i = 2 - газуносителю H_2 ; *i* = 3 – газу-реагенту (тетрафториду кремния SiF₄ или трифториду бора BF₃); i = 4 - 1метану CH_4 ; *i* = 5 – газообразному углероду C(g); i = 6 -аморфному углероду C(cond); f_i , ρ_i , μ_i , λ_i объемная доля и плотность соответствующей среды. При этом: $\sum_{i=1}^{6} f_i = 1; \rho = \sum_{i=1}^{6} f_i \rho_i; V - ско-$ рость; p – давление, c_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении $(c_p = \sum_{i=1}^{6} f_i c_{pi}), T$ температура, μ_e , λ_e – эффективные динамическая вязкость и коэффициент теплопроводности, $\mu_e = \mu + \mu_t, \lambda_e = \lambda + \lambda_t, \mu, \lambda$ – ламинарные вязкость и теплопроводность $\left(\mu = \sum_{i=1}^{6} f_{i}\mu_{i}, \lambda = \sum_{i=1}^{6} f_{i}\lambda_{i}\right)$ μ_t , λ_t – турбулентные (вихревые) вязкость и теплопроводность. Система уравнений (1)-(3) замыкается транспортной SST моделью турбулентности Ментера. $S_{\text{reag}}, S_{\text{CH}_4}, S_{\text{C(g)}}$ и $S_{\text{C(cond)}}$ – массовые источниковые члены соответственно газа-реагента, CH₄, C(g) и C(cond) в единице объема:

$$S_{\text{reag}} = f_3 \rho_3 n_3(T) / n_3^0$$
, (9)

$$S_{\rm CH_4} = f_4 \rho_4 \, n_4(T) / n_4^0 \,, \tag{10}$$

$$S_{\rm C(g)} = f_4 \rho_4 \, n_5(T) / n_4^0 \, M_5 / M_4 \,, \tag{11}$$

$$S_{\rm C(cond)} = f_4 \rho_4 \, n_6(T) \big/ n_4^0 \, M_6 \big/ M_4 \,, \tag{12}$$

где $n_i(T)$ – изменение количества вещества в еди-

ницу времени; $n_i^0(T)$ – начальное количество вещества, задаваемые в термодинамическом расчете; M_i – молярная масса. Индекс *i* соответствует обозначениям в уравнениях (6)–(8).

Движение конденсированной фазы бора В или кремния Si и их карбидов (B_4C или SiC) описывается уравнениями диффузии соответственно (13) и (14):

$$\operatorname{div}(\rho \,\overline{Vc}^*) = \operatorname{div}\left(\sum_{i=1}^5 \rho_i D_i^* \operatorname{grad} \, c^*\right) + S^*, \qquad (13)$$

$$\operatorname{div}(\rho \,\overline{Vc}^{\operatorname{carb}}) = \operatorname{div}\left(\sum_{i=1}^{5} \rho_i D_i^{\operatorname{carb}} \operatorname{grad} c^{\operatorname{carb}}\right) + S^{\operatorname{carb}}, \quad (14)$$

где c^* и D_i^* — массовая концентрация и коэффициент диффузии в соответствующей среде конденсированной фазы Вили Si, c^{carb} и D_i^{carb} — массовая концентрация и коэффициент диффузии в соответствующей среде конденсированной фазы В₄С или SiC.

Величины источниковых членов *S** и *S*^{сагb} определяются в соответствии с результатами термодинамических расчетов квазиравновесной плазмы:

$$S^* = f_3 \rho_3 \, n^*(T) / n_{M_3}^0 \, M^* / M_3 \,, \tag{15}$$

$$S^{\text{carb}} = f_3 \rho_3 \, n^{\text{carb}}(T) / n_{M_3}^0 \, M^{\text{carb}} / M_3 \,, \qquad (16)$$

где $n^*(T)$ и $n^{carb}(T)$ — изменение количества вещества соответственно целевого продукта и его карбида в единицу времени; M^* , M^{carb} — молярные массы целевого продукта и его карбида.

Коэффициенты диффузии порошкообразных частиц целевого продукта и его карбида в расплавах оцениваются по формуле Стокса–Энштейна:

$$D_i^* = \frac{kT}{6\pi\mu_i R^*}, \ D_i = \frac{kT}{6\pi\mu_i R^{\text{carb}}},$$
где $R^*, R^{\text{carb}} -$ радиу-

сы частиц соответственно целевого продукта и его карбида.

Система уравнений (6)—(8) дополняется граничными условиями, которые задаются в соответствии с экспериментальными условиями процесса конверсии в плазмохимическом реакторе с вихревой стабилизацией потока. На входы трубок 4 подается химически активная смесь H_2 , газа-реагента и С H_4 комнатной температуры с заданным объемным расходом и соотношением компонентов. На входную границу, отделяющую зоны плазмотрона I и реакционной камеры II, подается плазмообразую-

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 53 № 6 2019

щий газ с заданными на границе полями скоростей и температур, определенными из решения задачи в зоне плазмотрона I [24]. На выходной границе 2 задается нулевое избыточное давление. На всех твердых стенках ставится условие прилипания, температуры стенок соответствуют экспериментальным [16]. Граничными условиями уравнений (8) и (9) являются нулевые концентраций c^* и c^{carb} на входных границах 1, 4 и отсутствие потока целевого продукта и его карбида через твердые стенки расчетной области.

Значения плотности, вязкости, удельной теплоемкости и теплопроводности плазмообразующего газа, H_2 и CH₄ в модели задаются функциями температуры [30–32]. Теплофизические свойства C(cond) взяты из [33]. Для исследованных газов-реагентов (BF₃, SiF₄), а так же для C(g) удельная теплоемкость определяется по аддитивной схеме, с использованием базы данных NIST; вязкость и теплопроводность рассчитываются по формулам, приведенным в [32].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Моделирование ввода в реактор смесей (SiF₄ + $+ CH_4 + H_2$) и (BF₃ + $CH_4 + H_2$) проведено при двух различных расходах $CH_4 : Q_{CH_4}^1$ и $Q_{CH_4}^2$. Расход $Q_{\rm CH_4}^{\rm l}$ соответствовал минимально необходимому количеству CH₄ для синтеза карбидов и составлял соответственно $Q_{CH_{L}}^{l} = 0.3 Q_{\Gamma P}$ для синтеза B₄C из BF₃ и $Q_{\Gamma P}^{l} = Q_{\Gamma P}$ для синтеза SiC из SiF₄, где $Q_{\Gamma P}$ – расход газа-реагента. Расход $Q^2_{\mathrm{CH}_4}$ соответствовал подаче CH₄ в реактор в избытке и составлял $Q_{CH_4}^2 =$ $= 10Q_{\Gamma P}$. Расходы плазмообразующей смеси Ar-H₂, Н2 и газа-реагента соответствовали параметрам водородного восстановления хлорида и фторида бора в исследуемом плазмохомическом реакторе [16] и составляли соответственно 150 л/мин, 30 л/мин, 2 м³/ч и 200 л/ч. Энерговыделение в плазме составляло 38 кВт [24]. Радиус порошкообразных частиц B, Si, B₄C и SiC задавался равным $R^* =$ $= R^{\text{carb}} = 100 \text{ HM}$

На рис. 2а, б приведены температурные зависимости термодинамически обусловленного изменения количества основных продуктов превращения n(T) исходных газовых смесей при различном расходе CH₄.

Основными численными параметрами при исследовании эффективности синтеза продуктов в ВЧИ плазмотроне являлись производительность Q_M (массовый выход целевого продукта) и степень конверсии θ , характеризующая долю газареагента, превратившуюся в ходе химической реакции в целевой продукт:

$$\theta = Q_{M-2}^* M_3 / Q_{M\Gamma P-4} M^* \times 100\%,$$

где Q_{M-2}^* и $Q_{M\Gamma P-4}$ — массовые расходы соответственно целевого продукта через выходную границу 2 и газа-реагента через входную границу 4.

По результатам cfd-расчетов при введении смесей (SiF₄ + CH₄ + H₂) и (BF₃ + CH₄ + H₂) для низкого расхода метана $Q_{\mathrm{CH}_4}^1$ массовый выход В составил $Q_{MB}^{l} = 1.5$ г/ч при $\theta = 3\%$; массовый выход Si и SiC составил соответственно $Q_{MSi}^{l} = 15$ г/ч при $\theta = 12\%$ и $Q_{MSiC}^1 = 3.5$ г/ч при $\theta = 2\%$. Для расхода $Q_{CH_4}^2$ получены следующие результаты: $Q_{MB}^2 =$ = 0.5 г/ч при θ = 0.5%, Q_{MSi}^2 = 8.5 г/ч при θ = 4.5% и $Q_{MSiC}^2 = 15.5$ г/ч при $\theta = 6\%$. Увеличение расхода CH₄ повышает производительность синтеза карбида, однако при этом выход В и Si падает. Этот результат объясняется тем. что образование карбида происходит при достаточно низких температурах ($T \le 2000$ K), а образование В и Si, напротив происходит при T > 2000 К (рис. 2a, б). При повышении расхода CH₄ увеличивается скорость холодного бокового потока, поступающего из трубок 4 (рис. 1), что приводит к более активному охлаждению основного потока плазмообразующего газа, и средняя температура в реакторе падает от 2500 К при подаче $Q_{CH_4}^1$ до 2300 К при подаче $Q_{CH_4}^2$.

Согласно проведенным расчетам, образование В₄С в рассматриваемых условиях термодинамически не выголно, что отражается в отсутствии соответствующей кривой на рис. 2а. Термодинамические расчеты свидетельствуют, что, чем больше доля CH_4 в газовой смеси, тем больше образуется в ходе химической реакции SiC (рис. 26). В этой связи дальнейшие численные исследования по определению оптимальных газодинамических условий проводились для синтеза SiC при избыточном поступления CH₄ в реактор $Q_{CH_4}^2 = 10Q_{\Gamma P}$. При поиске оптимальных тепловых и газодинамических условий ввода смеси (SiF₄ + CH₄ + H₂) проведена серия вычислительных экспериментов по параметрическому изучению влияния угла ввода в реактор α и осевого расстояния от индуктора L трубок для подачи химически активных смесей. Рассмотренные три значения L и α, представлены на рис. 16. Случай L = 140 мм, $\alpha = 0^{\circ}$ соответствует базовой конфигурации реактора. Отметим, что конфигурации с максимально близким расположением трубок 4 к индуктору (L = 10 мм), и негоризонтальным вводом их в реактор $\alpha = 30^\circ$, 60° не рассматривались, так как при этом холодный поток, поступающий из трубок 4 окажет влияние на стабильность плазменного разряда в зоне индуктора. Определенные по результатам cfd-расчетов



Puc. 2. Температурная зависимость состава основных продуктов превращения при давлении 1 атм для смесей: (a) $1BF_3 + 0.3CH_4 + 19H_2 + 45Ar$, $1BF_3 + 10CH_4 + 19H_2 + 45Ar$; (6) $1SiF_4 + 1CH_4 + 19H_2 + 45Ar$, $1SiF_4 + 10CH_4 + 19H_2 + 45Ar$.

массовый выход целевых продуктов и степень конверсии, приведены в табл. 1.

На рис. 3 представлена сравнительная газодинамическая и тепловая картина течения при синтезе SiC для наиболее оптимальной из рассмотренных конфигураций (L = 140; $\alpha = 30^{\circ}$), а так же для конфигурации с минимальным Q_{MSiC} (L = 75; $\alpha = 60^{\circ}$). На рис. 4а, б приведены соответственно массовые концентрации порошкообразных Si и SiC в осевом сечении и на выходе реактора при оптимальной конфигурацией входных трубок $4(L = 140; \alpha = 30^\circ)$.

Использование оптимальной из исследованных конфигураций (L = 140; $\alpha = 30^{\circ}$) позволяет увеличить выход SiC и Si соответственно на 10% и 30% по сравнению с базовой конфигурацией (L = 140; $\alpha = 0^{\circ}$) и на 30% и 70% по сравнению с худшими по выходу целевых продуктов рассмотренными конфигурациями (L = 65; $\alpha = 60^{\circ}$ для SiC и L = 140; $\alpha = 60^{\circ}$ для Si).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании математического моделирования газодинамических и тепловых условий конструкции ВЧИ плазмохимического реактора и термодинамических расчетов термической плазмы исследованы поля температур и скоростей потоков при вводе в реактор в струю аргоно-водородной плазмы химически активных смесей газов (BF₃ + CH₄ + H₂) и (SiF₄ + CH₄ + H₂), получены значения прогнозируемой производительности и степени конверсии.

Проведено численное исследование влияния расхода метана и конструкции трубок для ввода смесей ($BF_3 + CH_4 + H_2$), ($SiF_4 + CH_4 + H_2$) на эффективность реакций синтеза карбидов. Установлено, что синтез карбида бора при вводе в исследуемую конструкцию реактора смеси ($BF_3 + CH_4 + H_2$) термодинамически невыгоден. Определены оптимальные тепловые и газодинамические условия подачи смеси ($SiF_4 + CH_4 + H_2$).

По результатам моделирования предложена модернизированная в части геометрии трубок для ввода химически активных смесей конструкция реактора. Для повышения производительности подачу химически активных смесей следует осуществлять против движения основного потока

Таблица 1. Определение оптимальных температурных и газодинамических условий ввода смеси (SiF₄ + + CH₄ + H₂)

L , мм; α°	<i>Q_{MSi},</i> г/час	$\theta_{Si}, \%$	$Q_{M{ m SiC}},$ г/ч	θ _{SiC} , %
$L = 140; \alpha = 0^{\circ}$	8.5	4.5	15.5	6
$L = 75; \alpha = 0^{\circ}$	9	5	15.5	6
$L = 0; \alpha = 0^{\circ}$	9.5	5	16	6
$L = 140; \alpha = 30^{\circ}$	11	6	17	6.5
$L = 75; \alpha = 30^{\circ}$	10	5.5	15	6
$L = 140; \alpha = 60^{\circ}$	6.5	3.5	13.5	5
$L = 75; \alpha = 60^{\circ}$	10	5.5	13	5

под углом 30° к оси реактора, а не перпендикулярно оси, как трубки установлены изначально. Рекомендованная модернизация позволит повысить производительность кремния и его карбида соответственно на 30% (с 8.5 г/ч до 10 г/ч) и на 10% (с 15.5 г/ч до 17 г/ч) по сравнению с базовой конфигурацией.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 17-13-01027.



Рис. 3. (а) Поле температур в осевом сечении реактора; (б) изоповерхность *T* = 4000 К и линии тока в верхней части реактора.



Рис. 4. Распределение массовой концентрации при синтезе SiC из SiF₄ (L = 140; $\alpha = 30^{\circ}$) в осевом сечении реактора и на выходе реактора для частиц (a) SiC; (б) Si.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Низкотемпературная плазма 4 // под ред. Пархоменко В.Д. и Третьякова Ю.Д. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1991. 392 с.
- Alizadeh A., Taheri-Nassaj E., Ehsani N. // J. European Ceramic Society. 2004. V. 24. P. 3227.
- Fathi A., Ehsani N., Rashidzadeh M., Baharvandi H., Rahimnejad A. // Ceramics Silikaty. 2012. V. 56. № 1. P. 32.
- Chang A., Gersten B.L., Szewczyk S.T., Adams J.W. // Towards the Preparation of Boron Carbide Nanorods by Carbothermal Reaction Method. NSTI-Nanotech. 2006. V. 1. P. 369.
- Mohanty R.M., Balasubramanian K., Seshadri S.K. // J. Alloys and Compounds. 2007. V. 441. P. 85.
- Wang L.L., Munir Z.A., Holt J.B. // Scripta Metallurgica et Materialia. 1994. V. 31. P. 93.
- Sharifi M., Karimzadeh F., Enayati M.H. // Advanced Powder Technology. 2011. V. 22. P. 354.
- Sun Y., Meng Q., Qian M., Liu B., Gao K., Ma Y., Wen M., Zheng W. // Sci. Rep. 6. 2016. 20198.
- 9. *MacKinnon I.M., Reuben B.G.* // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. № 6. P. 806.
- Heberlein J., Postel O., Girshick S., McMurry P., Gerberich W., Iordanoglou D., Di Fonzo F., Neuman D., Gidwani A., Fun M., Tymiak N. // Surface and Coatings Technology. 2001. V. 142–144. P. 265.
- Blum J., Tymiak N., Neuman A., Wong Z., Rao N.P., Girshick S.L., Gerberich W.W., McMurry P.H., Heberlein J.V.R. // J. Nanoparticle Research. 1999. V. 1. P. 31.
- Oliveira J.C., Paiva P., Oliveira M.N., Conde O. // Appl. Surface Sci. 1999. V. 138–139. P. 159.
- Сурис А.Л. // Термодинамический анализ высокотемпературных процессов. М.: МИХМ, 1978. С. 84.

- Гаршин А.П., Харитонова М.В., Лукьянчев Ю.А. и др. // Поликристаллические высокотвердые материалы. М.: НИИМАШ, 1976. С. 62.
- 15. Слынько Л.Е. // Плазмохимические реакции и процессы. М.: Наука, 1977. С. 320.
- Шабарова Л.В., Плехович А.Д., Кутьин А.М., Сенников П.Г., Корнев Р.А. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 2. С. 148.
- 17. Kornev R.A., Sennikov P.G., Nazarov V.V. // Plasma Physics and Technology. 2017. 4(2). P. 169.
- Корнев Р.А., Сенников П.Г., Назаров В.В., Буланов А.Д., Потапов А.М. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 2. С. 171.
- 19. Sennikov P.G., Kornev R.A., Shishkin A.I. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2017. V. 37. № 4. P. 997.
- Xue S., Proulx P., Boulos M.I. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 1897.
- Гришин Ю.М., Мяо Л. // Наука и Образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон. журн. 2016. № 05. С. 104.
- 22. *Rehmet C., Cao T., Cheng Y.* // Plasma Sources Science and Technology. 2016. V. 25. № 2. 025011.
- Ivanov D.V., Zverev S.G. // IEEE Transactions on Plasma Science. 2017. V. 45. № 12. P. 3125.
- 24. Шабарова Л.В., Корнев Р.А., Сенников П.Г. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 5. С. 409.
- Gornushkin I.B., Shabanov S.V., Sennikov P.G. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. doi.org/ https://doi.org/10.1007/s11090-019-09985-6
- Raizer Y.P. // Gas Discharge Physics. Berlin: Springer, 1991. P. 449.
- Корнев Р.А., Сенников П.Г., Шабарова Л.В., Шишкин А.И., Дроздова Т.А., Синцов С.В. // Химия Высоких Энергий. 2019. Т. 53. № 3. С. 235.

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 53 № 6 2019

- 28. Иориш В.С., Белов Г.В., Юнгман В.С. // Программный комплекс ИВТАН ТЕРМО для Windows и его использование в прикладном термодинамическом анализе. Москва, Препринт ОИВТАН № 8. 1998. С. 415.
- 29. Андерсон Д., Таннехил Дж., Плетчер Р. // Вычислительная гидромеханика и теплообмен: В 2-х т. Пер. с англ. М.: Мир, 1990. С. 384.
- 30. *Murphy A.B.* // PlasmaChemistry and Plasma Processing. 2000. V. 20. № 3. P. 279.
- Гамбург Д.Ю. // Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. М.: Химия, 1989. С. 672.
- 32. Бретинайдер С. // Свойства газов и жидкостей. М.-Л.: Химия, 1966. С. 536.
- 33. *Gao Y., Dai Z., Li C., Wang F.* // Asia-pacific journal of chemical engineering. 2012. 8(3). P. 371.