

УДК 622.646.023.622.795:536.24

СКАЧКОВ Виктор Алексеевич, доцент, кандидат технических наук
ИВАНОВ Виктор Ильич, старший научный сотрудник
НЕСТЕРЕНКО Татьяна Николаевна, доцент, кандидат технических наук
КИРИЧЕНКО Алексей Геннадиевич, доцент, кандидат технических наук

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ДИБОРАНА И ОСАЖДЕНИЯ БОРА НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Запорожская государственная инженерная академия

Рассмотрены теоретические аспекты разложения диборана и осаждения бора на поверхности углеродных волокон в термохимических реакторах проточного типа. Разработана методика определения кинетических параметров химической реакции и диффузии при разложении диборана в условиях осаждения кристаллического бора.

Ключевые слова: проточный термохимический реактор, диборан, разложение, бор, осаждение, углеродные волокна

Введение. Создание термостойких высокопрочных композитов с низким удельным весом является одним из перспективных направлений современного материаловедения. К материалам указанного типа относятся бороуглеродные композиты на основе углеродных волокон и борной матрицы с плотностью 1,6-1,8 г/см³ [1].

Беспористую борную матрицу получают методом осаждения в условиях подвижной зоны разложения диборана (B_2H_6) по толщине углеродного каркаса, который реализует заданный градиент температуры по объему каркаса в термохимическом реакторе проточного типа [2].

Постановка задачи. Для практической реализации данного процесса необходимо знание точных значений кинетических параметров химической реакции разложения диборана и осаждения бора на поверхности углеродных волокон.

Основная часть исследований. Термохимический реактор проточного типа представляют в виде кварцевого цилиндра радиусом R_1 , внутри которого коаксиально помещен кварцевый цилиндр радиусом R_2 . На боковой поверхности цилиндра меньшего диаметра равномерно укладывали углеродные волокна, которые подвергали нагреву при помощи нихромового нагревателя, расположенного внутри данного цилиндра. На вход реактора подают диборан (B_2H_6), а на выходе получают продукты его полного и неполного разложения [3,4]. Реактор является изобарным, что позволяет значительно упростить процесс моделирования осаждения бора [5].

Уравнение переноса массы газа в условиях химического превращения для текущей среды в реакторах данного типа представляют в виде [6]:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial \tau} + \operatorname{div} \vec{q}_{\text{диф},i} + \operatorname{div} \vec{q}_{\text{конв},i} = q_{\text{хим},i}, \quad (1)$$

где ρ_i – парциальная плотность i -го реагирующего компонента; $q_{\text{хим},i}$ – удельная объемная производительность процесса химического превращения; $q_{\text{хим},i} = k_i \cdot \prod_{i=1}^N \rho_i^{n_i}$; k_i – константа скорости химической реакции i -го компонента; n_i – порядок реакции по i -му компоненту; $\vec{q}_{\text{диф},i}$ – вектор удельного потока диффузионного переноса массы i -го компонента; $\vec{q}_{\text{диф},i} = -D_{iN} \cdot \nabla \rho_i$, D_{iN} – коэффициент диффузии i -го компонента в газовой среде с N компонентами; $\vec{q}_{\text{конв},i}$ – вектор удельного конвективного переноса i -го компонента, $\vec{q}_{\text{конв},i} = \vec{U} \cdot \rho_i$; \vec{U} – скорость потока газовой среды; τ – время процесса.

Для удобства рассмотрения уравнение (1) записывают через мольные концентрации, а также полагают, что объемные реакции отсутствуют

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \operatorname{div}(\vec{U} \cdot C_i - D_{iN} \cdot \nabla C_i) = 0, \quad (2)$$

где C_i – концентрация i -го компонента в объеме реакционной среды.

Начальные условия рассматриваемого процесса описывают распределение концентрации по реакционному объему в начальный момент времени, а граничные условия определяют особенности массопереноса на границе сопряжения реакционных газов и нагретых поверхностей, то есть условия химического взаимодействия на границе, ее газопроницаемость и активность.

Плотность потока компонентов газовой среды j_k^i на реакционную поверхность можно записать:

$$j_k^i = D_{iN} \cdot \left. \frac{\partial C_i}{\partial \Pi} \right|_r = q_{г.хим.р}^i, \quad (3)$$

где $q_{г.хим.р}^i$ – скорость гетерогенной химической реакции; G, Π – граница и нормаль реакционной поверхности соответственно.

Если скорость реакции задают уравнением первого порядка, то получают соотношение:

$$q_{г.хим.р}^i = k_i^r \cdot C_0^i \cdot S_{y\delta}, \quad (4)$$

где k_i^r – константа скорости гетерогенной реакции; C_0^i – концентрация i -го компонента газовой среды на поверхности; $S_{y\delta}$ – удельная площадь реакционной поверхности.

Концентрация газового реагента у поверхности будет изменяться до тех пор, пока скорость его диффузии из объема реактора и скорость стока на реакционную поверхность будут отличаться друг от друга. По мере протекания реакции возле поверхности установится стационарная концентрация реакционного газа, а скорость диффузии будет равна скорости стока. Если принять, что изменения концентрации i -го компонента газовой среды от ядра реактора к реакционной поверхности подчиняется линейному закону, то градиент концентрации будет определяться уравнением [7]:

$$\frac{dC}{d\Pi} = \frac{C_i - C_i^0}{\delta}, \quad (5)$$

где δ – толщина диффузионного слоя.

Подставляя выражения (4) и (5) в уравнение (3), получают соотношение между концентрациями газа в потоке C_i и на удельной реакционной поверхности реактора C_i^0 :

$$D_{iN} \cdot \frac{(C_i - C_i^0)}{\delta} = S_{y\delta} \cdot k_i^r \cdot C_i^0. \quad (6)$$

Откуда

$$C_0^i = \frac{\beta_i \cdot C_i}{S_{y\delta} \cdot k_i^r + \beta_i}, \quad (7)$$

где β_i – константа скорости диффузии газов ($\beta_i = D_{iN} / \delta$).

Последующее упрощение уравнения (2) выполняются введением следующих допущений [8]:

- рассматривают стационарный и установившийся режим работы кругового реактора цилиндрической формы;

- скорость диффузии газов вдоль оси реактора пренебрежимо мала;

- все гомогенные и гетерогенные реакции имеют первый порядок;

- наличие незначительной толщины углеродного волокна и достаточно больших зазоров между отдельными волокнами позволяет прене-

бречь диффузионными процессами в объеме волокна.

Удельную поверхность углеродного волокна на единицу длины каркаса можно записать:

$$S_{y\delta}^B = \frac{2m}{r \cdot \rho \cdot L}, \quad (8)$$

где m – масса углеродного волокна, уложенного по длине каркаса; r, ρ – радиус и плотность углеродного волокна соответственно; L – длина укладки волокна на каркасе.

Удельную площадь реакционной поверхности $S_{y\delta}$ в реакторе рассчитывают по формуле:

$$S_{y\delta} = \left(2\pi \cdot R + \frac{2m}{r \cdot \rho \cdot L} \right), \quad (9)$$

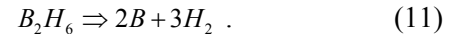
где R – радиус трубчатого каркаса.

Тогда уравнение (2) имеет вид:

$$\frac{d(U \cdot C_i)}{dz} + k_i^r \cdot \frac{\beta_i \cdot C_i}{S_{y\delta} \cdot k_i^r + \beta_i} = 0, \quad (10)$$

где U – скорость потока газов по оси реактора; z – координатная ось вдоль оси реактора.

На реакционной поверхности реализуется процесс осаждения твердого осадка в виде поликристаллического бора по реакции разложения [9]:



Прохождение реакции разложения диборана сопровождается снижением его концентрации по длине реактора.

Вводя в реакцию (11) степень разложения диборана α , можно записать

$$C^{H_2} = 3\alpha \cdot C_{ex}^{B_2H_6}; \quad (12)$$

$$C^{B_2H_6} = C_{ex}^{B_2H_6} \cdot (1 - 4\alpha); \quad (13)$$

$$U_{вых} = U_{ex} \cdot (1 + 2\alpha), \quad (14)$$

где $C_{ex}^{B_2H_6}$ – концентрация диборана на входе в реактор; $U_{ex}, U_{вых}$ – скорость газового потока на входе и выходе реактора соответственно.

Уравнение (10) с учетом соотношений (12)-(14) можно представить как

$$\left(\frac{2 + 16\alpha}{1 - 4\alpha} \right) \cdot \frac{d\alpha}{dz} + \frac{\Omega}{\theta + \beta} = 0; \quad (15)$$

где $\Omega = k_{B_2H_6}^r \cdot \beta / U_{ex}$; $\theta = S_{y\delta} \cdot k_{B_2H_6}^r$; $k_{B_2H_6}^r$ – константа скорости гетерогенной реакции разложения диборана (11).

Для уравнения (15) граничное условие задают в виде

$$\alpha|_{z=0} = 0. \quad (16)$$

Тогда решение данного уравнения можно записать как

$$4\alpha - 1,5 \ln(1 - 4\alpha) = \frac{\Omega \cdot z}{\theta + \beta} \quad (17)$$

Раскладывая натуральный логарифм в соотношении (17) в ряд Макларена и пренебрегая членами второго порядка малости, получают

$$\alpha = \frac{\Omega \cdot z}{10(\theta + \beta)} \quad (18)$$

Из соотношения (14) следует

$$\alpha|_{z=L} = 0,5 \left(\frac{U_{\text{вых}}}{U_{\text{вх}}} - 1 \right) \quad (19)$$

где L – длина реакционной зоны.

Тогда из равенства соотношений (18) и (19) после несложных преобразований можно записать:

$$k_{B_2H_6}^r = \frac{5D_U \cdot \beta}{\beta \cdot \alpha - 5D_U \cdot S_{y0}} \quad (20)$$

где $D_U = U_{\text{вых}} - U_{\text{вх}}$.

Уравнение (20) задает значение константы скорости разложения диборана на поверхности углеродных волокон, закрепленных на трубчатом каркасе.

Измеренные значения скорости осаждения бора на поверхности углеродных волокон можно описать выражением:

$$W_n = \frac{\Delta m \cdot (z + \Delta z)}{\rho_B \cdot S_{y0} \cdot \Delta z \cdot \tau} \quad (21)$$

где W_n – линейная скорость разложения бора; $\Delta m = m_{BY} - m_y$ – масса осажденного бора на длине Δz в точке z ; ρ_B – удельный вес бора.

Расчетные значения скорости осаждения бора могут быть вычислены как

$$W_n = \frac{k_{B_2H_6}^r \cdot \beta \cdot C_{\text{вх}}^{B_2H_6} [1 - \alpha(z)] \cdot S_{y0}}{S_{y0} \cdot k_{B_2H_6}^r + \beta} \quad (22)$$

Из равенства правых частей выражений (21) и (22) следует

$$\beta = \frac{\Delta m}{[C_{\text{вх}}^{B_2H_6} (1 - \alpha) \cdot \rho_B \cdot S_{y0} \cdot \Delta z \cdot \tau] - \frac{\Delta m}{k_{B_2H_6}^r \cdot S_{y0}}} \quad (23)$$

Соотношение (23) задает значение скорости диффузии газов из объема реактора на реакционную поверхность. Зная зависимости константы скорости диффузии β от коэффициента диффузии достаточно просто определить толщину диффузионного слоя.

Выводы. На основе решения задачи переноса газовой среды в круговом проточном реакторе термохимического типа с разложением диборана на нагретой поверхности углеродных волокон предложена методика определения константы скорости его разложения и диффузии из объема реактора на поверхность углеродных волокон, а также толщины диффузионного слоя.

Библиографический список

1. Скачков, В. А. Бороуглеродные композиционные материалы [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, А. Л. Иващенко // Стратегия качества в промышленности и образовании : материалы межд. научн.-практич. конф. – Днепропетровск-Варна : Пороги-ТУ Варна, 2006. – Т. 1. – С. 184-185.
2. Гурин, В. А. Исследование газофазного уплотнения пироуглеродом пористых сред методом радиально движущейся зоны пиролиза [Текст] / В. А. Гурин, И. В. Гурин, С. Г. Фурсов // Вопросы атомной науки и техники. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 1999. – Вып. 4 (76). – С. 32-45.
3. Девярых, Г. Г. Неорганические гидриды особой чистоты [Текст] / Г. Г. Девярых, А. Д. Зорин. – М. : Наука, 1974. – 206 с.
4. Жигач, А. Ф. Химия гидридов [Текст] / А. Ф. Жигач, Д. С. Станисевич. – Л. : Химия, 1969. – 676 с.
5. Денисов, Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций [Текст] / Е. Т. Денисов. – М. : Высшая школа, 1988. – 392 с.
6. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике [Текст] / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1967. – 491 с.
7. Скачков, В. О. Методи газофазного ущільнення карбонізованих вуглепластиків піровуглецем [Текст] / В. О. Скачков, С. А. Воденников, В. І. Иванов та інші. // ScienceRise. Engineering Science. – 2016. – № 12/2(27). – С. 16-21.
8. Skachkov, V. About deposition the boron from gas phase [Text] / V. Skachkov, V. Ivanov, T. Nesterenko, A. Kirichenko // Матеріали ХХІІ науково-техн. конф. ЗДІА : Металургія як основа сучасної промисловості. 23-27.10.2017 р. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2017. – Том. 1. – С. 44.
9. Скачков, В. О. Аналіз процесу хімічної взаємодії бору з воднем [Текст] / В. О. Скачков, В. І. Иванов, Т. М. Нестеренко // Матеріали ХХІІ науково-техн. конф. ЗДІА : Металургія як основа сучасної промисловості. 23-27.10.2017 р. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2017. – Том. 1. – С. 45.
10. Скачков, В. А. Кинетические параметры разложения диборана на поверхности углеродных волокон [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, Т. Н. Нестеренко и др. // Научный взгляд в будущее. – 2017. – Вып. 6. – С. 22-25.

СКАЧКОВ Віктор Олексійович, кандидат технічних наук, доцент кафедри металургії, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: skachkov.48@mail.ru

ІВАНОВ Віктор Ілліч, старший науковий співробітник кафедри металургії, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: vitas.1947@mail.ru

НЕСТЕРЕНКО Тетяна Миколаївна, кандидат технічних наук, доцент кафедри металургії, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: tan-nesterenko@ukr.net

КИРИЧЕНКО Олексій Геннадійович, кандидат технічних наук, доцент кафедри металургії, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: alkir@ukr.net

ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ПРОЦЕСІВ РОЗКЛАДАННЯ ДИБОРАНУ Й ОСАДЖЕННЯ БОРУ НА ПОВЕРХНІ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН

Розглянуто теоретичні аспекти розкладання диборану та осадження бору на поверхні вуглецевих волокон у термохімічних реакторах проточного типу. Розроблено методику визначення кінетичних параметрів хімічної реакції та дифузії під час розкладання диборану за умов осадження кристалічного бору.

Ключові слова: проточний термохімічний реактор, диборан, розкладання, бор, осадження, вуглецеві волокна

SKACHKOV Viktor, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhya, Ukraine). E-mail: skachkov.48@mail.ru

IVANOV Viktor, Senior Staff Scientist of Metallurgy Department, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhya, Ukraine). E-mail: vitas.1947@mail.ru

NESTERENKO Tatiana, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhya, Ukraine). E-mail: tan-nesterenko@ukr.net

KIRICHENKO Oleksiy, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhya, Ukraine). E-mail: alkir@ukr.net

THE THEORETICAL ASPECTS OF DIBORANE DECOMPOSITION AND BORON SEDIMENTATION ON SURFACE OF THE CARBON FIBRES

The theoretical aspects of diborane decomposition and boron sedimentation on the carbon fibre's surface in the thermo-chemical reactor of running type are considered. The methods of kinetic parameters of chemical reaction and diffusion calculation during diborane decomposition at crystal boron sedimentation are worked out.

Keywords: running thermo-chemical reactor, diborane, decomposition, boron, sedimentation, carbon fibres

Стаття надійшла до редакції 11.09.2017 р.
Рецензент, проф. Т.В. Критська

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>