

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра металургії
(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота (проект)

перший (бакалаврський)
(рівень вищої освіти)

на тему „Технологічні особливості отримання
боробудівних композиційних матеріалів”

Виконав: студент І курсу, групи _____

спеціальності 136 металургія
(код і назва спеціальності)

освітньої програми _____
(код і назва освітньої програми)

спеціалізації _____
(код і назва спеціалізації)

Д.О. Земляний
(ініціали та прізвище)

Керівник доцент, к.т.н. Березина О.Р.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент _____
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя
2022

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра металургія
Рівень вищої освіти перший бакалаврський
Спеціальність ТЗБ металургія
(код та назва)
Освітня програма _____
(код та назва)
Спеціалізація _____
(код та назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри [підпис]
« _____ » _____ 2022 року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Земляний Денис Олександрович
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проекту) „Технологічні особливості отримання борозуглицевих композиційних матеріалів“
керівник роботи _____
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 14 » 01 2022 року № 91-С


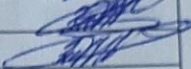
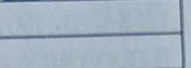
2 Строк подання студентом роботи 18.05.2022

3 Вихідні дані до роботи гідриди бору, дрібнокристалічний бір, термостійкий реактор, газопильовий плазмострум,

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) аналіз структури К-Н на основі бору, методи одержання гідриду бору, отримання борозуглицевих композиційних матеріалів.

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) Властивості борних болокон, види та склад К-Н на основі бору, хімічне рівновагу у системі бор-борен, константа рівноваги для ВН, температури рівноважних концентрацій, схема плазмострума, реакції термостійкого процесу, диференціальне рівняння, константа швидкості реакції.

6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	доцент Бережна О.Р.		
2	доцент Бережна О.Р.		
3	доцент Бережна О.Р.		

7 Дата видачі завдання 17.01.2022

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Загальна частина	10.04.22.	
2	Технологічна частина	20.04.22.	
3	Воробухнісова частина	28.04.22.	
4	Оформлення графічного матеріалу	16.05.22	

Студент

(підпис)

D. O. Земляний

(ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проєкту)

(підпис)

Бережна О.Р.

(ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер

(підпис)

O. F. Кіриченко

(ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Розрахунково – пояснювальна записка: 48 сторінок, 3 рисунків, 3 таблиці і 16 літературних джерела.

ГІДРИДИ БОРУ, ДРІБНОКРИСТАЛІЧНИЙ БІР, ТЕРМОХІМІЧНИЙ РЕАКТОР, ГАЗОПИЛЬОВИЙ ПЛАЗМОТРОН, БОРОВУГЛЕРОДНІ ВОЛОКНА

Тема бакалаврської роботи: «Технологічні особливості отримання боровуглецевих композиційних матеріалів».

Мета роботи – дослідження технологічних особливостей технології отримання діборану, розробки методики розрахунку осадження дрібнокристалічного бору на вуглецевих волокнах та методах формування композитів.

У загальній частині представлено основні властивості та застосування бору, борних волокон, отримання гідридів бору та їх застосування. Досить повно зроблено огляд технологій осадження металевого бору на нагрітих поверхнях.

В іншій частині представлено технологію отримання гідридів бору, нермодинамічні методи розрахунку технологічних режимів та схеми їх отримання.

У третій частині наведено методику розрахунку проточного термохімічного реактора для осадження з гідриду бору на вуглецеві волокна дрібнокристалічного бору. Дано методику визначення констант швидкостей термохімічних реакцій та швидкості осадження бору з газової фази.

Зміст

	стр
Вступ	7
1. Аналіз структури, властивостей та методів отримання композиційних матеріалів на основі бору	11
1.1. Структура та властивості бору, борних з'єднань шарів та кластерів	11
1.2. Борні волокна	14
1.3. Борокомпозити	23
1.4. Процес осадження бору на вуглецеве волокно	26
1.5 Структура та морфологія борних волокон	27
Висновки у розділі	28
2. Технологічні методи одержання гідриду бору	29
2.1. Гідриди бору та їх отримання	29
2.2. Газоплазмове отримання гідриду бору	30
Висновки у розділі	33
3. Моделювання процесів отримання боровуглецевих композиційних матеріалів	34
3.1. Методика розрахунку осадження бору у проточному термохімічному реакторі	34
3.2 Одержання боровуглецевих композитів шляхом осадження металевого бору на вуглецевих волокнах	38
3.3 Властивості боропластиків та їх визначення	41
Висновки у розділі	45

Загальні висновки щодо роботи	46
Список літератури	47

Вступ

Актуальні питання сучасного матеріалознавства спрямовані на створення термостійких високоміцних композиційних матеріалів із низькою питомою вагою та високою питомою міцністю. До таких матеріалів сміливо можна віднести бороуглеродні композити на основі вуглецевих волокон та борної матриці. Бор відноситься до нечисленної групи хімічних елементів, що утворюють у конденсованій формі великий спектр модифікацій. Нині прийнято виділяти такі зміни борних шарів: гексагональні шари аналогічні графену; триангулярні та букльовані шари; реконструйовані шари; шари, засновані на ікосаедричній симетрії; шари низької симетрії та гібридні шари [1]. Передбачається, що за певних умов борні шари можуть групуватися та утворювати різні кластери та навіть нанотубулярні структури.

Для того, щоб зрозуміти механізм формування борних нанотрубок, були представлені розрахунки електронної та геометричної структур на малому борному кластері В_п, що ґрунтуються на першоосновному квантово-хімічному методі та обмежені наближенням Хартрі-Фока для самоузгодженого поля [2, 3]. Результати розрахунків показали, що кластер В₇ є характеристичним елементом опуклих та квазіпланарних борних кластерів, які, зрештою, можуть формувати борні наноплощини або борні нанотрубки [2,4]. П'ятикутний елемент В₆ є будівельним блоком стабільної форми бору, такий як а-ромбоедричний або чотирикутний [5].

Використання борних волокон у композитах дозволяє забезпечувати високий рівень міцності, втомних характеристик та високе значення модуля пружності. Вперше борні волокна отримані осадженням бору з газової фази на нагріту вольфраміву нитку в проточному реакторі. Широко відома технологія отримання борвольфрамівих волокон на основі осадження бору із газової суміші водню Н₂ та трихлориду бору ВСl₃. Промисловістю випускаються волокна діаметром 100, 140, 200 мкм. Одержання волокон з

максимально високими функціональними характеристиками та великим вмістом бору передбачає швидке забезпечення технологічних режимів (такі як швидкість осадження, температурний профіль нагрівання). Температурний профіль у процесі осадження бору газової фази нерівномірний по довжині волокна в реакторі. Це зумовлено зміною електричного опору волокна в міру осадження бору. Сучасні методи отримання борних матриць представлені варіантами осадження бору з газової фази у вигляді суміші трихлориду бору (BCl_3) та водню. Температура розкладання трихлориду бору знаходиться в межах $1100\text{...}1400\text{ }^\circ\text{C}$, а необхідні характеристики бору реалізуються лише у вузькому температурному інтервалі допустимої зони розкладання бору трихлориду. Для зв'язування атомів хлору, що звільнилися, застосовується водень, при цьому має місце проблема утилізації газоподібного хлориду водню.

Пропонуються перспективні методи одержання гідридів бору, які забезпечують їх одержання прямою взаємодією бору та водню за надвисоких температур. Процес утворення диборану реалізується середньотемпературній плазмі з газодинамічною фіксацією продуктів реакції, за якої швидкість охолодження досягає 10^6 град/с.

Гідриди бору знаходять застосування в сучасній техніці як вихідну сировину для отримання різних борорганічних сполук, палив для ракетних та реактивних двигунів, джерел отримання хімічно чистого бору, отримання борних покриттів. Перспективний метод отримання композитів, що містять, розкладанням гідридів при відносно невисоких температурах. Головним обмежуючим фактором у застосуванні гідридів бору є складність їх одержання та очищення від сторонніх домішок, а також їхня вкрай висока токсичність. Найбільш перспективним є отримання борної матриці розкладанням диборану (B_2H_6). Газофазне осадження бору на основі диборану дозволяє отримувати твердофазний осад у вигляді дрібнокристалічного металевого бору. Цей метод має високу техніко-економічну ефективність, забезпечує зниження енерговитрат у процесі

отримання композиційних матеріалів на основі борних матриць та дозволяє отримувати сучасні види виробів з високими габаритно-ваговими характеристиками. Більшість структур із бороволокон, що використовуються при створенні композитів, мають вигляд стрічок та матів шириною 6,4 – 122 мм. Найчастіше для створення препрегів з борними волокнами використовуються епоксидні сполучні, що затверджуються при температурі 177°C.

Формування панелей та профілів проводять методом автоклавного пресування при надмірному тиску 345-586 Па. Часткове зниження міцності та жорсткості матеріалу відбувається за рахунок погіршення властивостей самого волокна та порушення орієнтації волокна у шарах. Незважаючи на те, що в епоксидоборопластиках може бути застосована будь-яка орієнтація шарів, найбільш часто використовується композиція з орієнтацією армуючої компоненти 0, ± 45 , 90°.

Перше вдале використання бороалюмінієвих композицій було здійснено під час створення фюзеляжу для космічного корабля «Шаттл». Це труби з високим ступенем армування та дифузними зв'язувальними шарами між матрицею та армуючим компонентом. Вони виготовлялися єдиним процесом із встановленням титанових сполучних муфт методом одноразового формування під високим ізостатичним тиском. Труби діаметром 5,08 та 10,16 см збиралися в батарею та розташовувалися в нижній секції фюзеляжу «Шаттл». У майбутньому бороалюмінієві композити можуть знайти застосування в літакобудуванні під час створення лопатей гвинтів за наявності надійного захисту від пошкодження їх сторонніми предметами. Надалі можливе створення композиту як з B₄C, так і SiC-волокна методом лиття, а також методом прямого пресування. У промисловості бороалюмінієві композити не мають широкого застосування через високу вартість. Але з розвитком виробництва волокон з B₄C і SiC, враховуючи невисоку вартість матриці, ціна кінцевого продукту може бути

знижена. За останні два роки фірма «Авко» виготовила бороалюмінієвий велосипед, зменшивши масу його на 40% порівняно з вихідною. При зниженні вартості процесу виготовлення такі велосипеди матимуть, мабуть, великий попит.

1. Аналіз структури, властивостей та методів отримання композиційних матеріалів на основі бору

1.1. Структура та властивості бору, борних з'єднань, шарів та кластерів

Одержання бору. Буру та керніт розкладають у сірчаній кислоті при температурі 100°C , нерозчинний залишок відфільтровується. Фільтрат охолоджується до 15°C , при цьому випадають кристали H_3BO_3 ; кислоту зневоднюють при 235°C утворенням B_2O_3 .

Аморфний бір отримують відновленням B_2O_3 магнієм, Na, Ca, Zn, Do або Fe, кристалічний - відновленням галогенідів бору - BCl_3 або BF_3 воднем або розкладанням галогенідів і гідридів бору, переважно диборану B_2H_6 при $1000\text{-}1500^{\circ}\text{C}$. Бор отримують також електролізом розплаву $\text{Na}[\text{BF}_4]$ чи $\text{K}[\text{BF}_4]$. Чистий кристалічний бір отримують методом розкладання BBr_3 на танталової або вольфрамової нитки при температурі 1300°C при H_2 або розкладанням B_2H_6 і BCl_3 при $700\text{-}1000^{\circ}\text{C}$. Високим ступенем чистоти досягають зонною плавкою або витягуванням монокристалів із розплаву.

Застосування бору. Бор - компонент корозійностійких та жароміцних сплавів – ферробора. Ферробор є сплав Fe з B (10-20%). Невелика добавка бору (не більше 10%) значно підвищує механічні властивості сталі, сплавів кольорових металів та обумовлює дрібнозернистість їхньої структури. Бором насичують поверхню сталевих виробів з метою поліпшення їх корозійних та механічних властивостей. Його використовують як зміцнювач композиційних матеріалів, як напівпровідник для виготовлення терморезисторів, лічильників теплових нейтронів, перетворювачів теплової енергії на електричну.

Світове виробництво бору як сполук 2,4 млн. т. Близько 50% одержуваних штучних і природних з'єднань бору використовують у

виробництві скла, 4-5% - для виробництва емалей, глазур, гербіцидів, металургійних флюсів і модифікаторів.

Знаходження бору у природі. Середній вміст бору у земній корі 4 г/т. Попри це відомо близько 100 власних мінералів бору. Це насамперед тим, що з комплексних аніонів бору немає досить поширених аналогів. Майже переважають у всіх мінералах бор пов'язані з киснем, а група фторсодержащих сполук дуже малочисленна. Елементарний бір у природі не зустрічається. Він входить у багато сполук і широко поширений, особливо в невеликих концентраціях; у вигляді боросилікатів та боратів. Бор міститься у нафтових та морських водах, у водах соляних озер, гарячих джерел та грязьових вулканів.

Бор відноситься до нечисленної групи хімічних елементів, що утворюють у конденсованій формі великий спектр модифікацій. Нині прийнято виділяти такі зміни борних шарів: гексагональні шари аналогічні графену; триангулярні та букльовані шари; реконструйовані шари; шари, засновані на ікосаедричній симетрії; шари низької симетрії та гібридні шари [1]. Передбачається, що за певних умов борні шари можуть групуватися та утворювати різні кластери та навіть нанотубулярні структури.

У 1996 році, використовуючи першоосновний квантово-хімічний метод і метод теорії функціоналу щільності, Боустані та співавтори вперше повідомили, що нанотубулярна борна структура може складатися з кластерів B₂₄ [2]. Для того, щоб зрозуміти механізм формування борних нанотрубок, були представлені розрахунки електронної та геометричної структур на малому борному кластері B_n, що ґрунтуються на першоосновному квантово-хімічному методі та обмежені наближенням Хартрі-Фока для самоузгодженого поля [2, 3]. Було запропоновано так званий принцип Ауфбау [3] для побудови різних високостабільних видів бору, використовуючи два основні елементи: п'ятикутну піраміду B₅ і шестикутну

піраміду В7. Результати розрахунків показали, що кластер В7 є характеристичним елементом опуклих та квазіпланарних борних кластерів, які, зрештою, можуть формувати борні наноплощини або борні нанотрубки [2,4]. П'ятикутний елемент В6 є будівельним блоком стабільної форми бору, такий як а-ромбоедричний або чотирикутний [5].

Вонг і співавтори [4] експериментально довели існування планарних або квазі-планарних борних кластерів шляхом поєднання експериментальних даних фотоелектронної спектроскопії та теоретичних розрахунків борних кластерів. Вони вважали, що так звані ароматичні борні кластери мають кільцеву структуру, в той час як антиароматичні борні кластери є витягнутими, аналогічно структурним спотворенням антиароматичних вуглеводнів. отримати планарну форму бору [6]. Борна нанотрубка може бути отримана шляхом скручування частин квазіпланарної борної поверхні [4]. Наступні теоретичні дослідження показали, що борні нанотрубки демонстрували металоподібну або напівпровідникову щільність станів залежно від їхнього типу та діаметра.

У роботах [7,8] повідомлялося, що серед можливих збірок атомів бору можлива форма, яка називається а-площиною і має найменшу повну енергію. Така а-площина і борний кластер В80 можуть бути розглянуті як прекурсори борних нанотрубок (БНТ) з особливою структурою стінки, яка досі залишається предметом обговорень [9,10]. Дійсно, В80 може бути сформований у трубку шляхом послідовності введення екваторіальних кілець [11], як це часто обговорювалося при встановленні зв'язку між вуглецевими фулеренами та нанотрубками. У цьому випадку півсфера В80 або більший фулерен виступають як можлива закриває верхівки для трубки. Розкриття такого циліндра надасть форму а-площини з атомами бору, що відсутні по сторонах триангулярної решітки.

Схема взаємозв'язку між 80, який може бути продовжений в довгастих незаповнений простір кристалічної структури B120 і далі перетворений в нанотрубку шляхом послідовного введення додаткових кілець [11]. Трубка, своєю чергою, може бути розкрита в а-площину [5]. Сорха Ізмаїл-Бейджі і Х'ю Тонг представили новий клас борних площин, що складаються з трикутних і гексагональних фрагментів, що повторюються, які можуть стати новими прекурсорами борних нанотрубок [7]. Подібна площина була реалізована шляхом видалення атома з триангулярної площини для створення гексагонального отвору. Ця плоска структура має більш низьку енергію, ніж будь-яка раніше передбачувана. Най і співавтори [12] також передбачали, що борні нанотрубки, що згортаються з борних площин з симетрією триангулярних ґрат, є найбільш стабільними. Дослідження електронних та структурних властивостей цих структур показали, що борна площина є металом, а нанотрубки можуть бути або металами, або напівпровідниками, що залежить від їхнього діаметра та хіральності.

Для чіткого уявлення про характер зв'язку в борних шарах, що і визначає їх високу стійкість, у роботах [13] було досліджено електронно-енергетичні характеристики триангулярних борних шарів кількох видів. Розрахунки виконували з використанням теорії функціоналу щільності [14]. Використані наближення локальної щільності [14] та узагальнене наближення градієнта [15] для обміну та кореляції.

1.2. Борні волокна.

Боровольфрамкові волокна. Використання борних волокон у композитах дозволяє забезпечувати високий рівень міцності, втомних характеристик та високе значення модуля пружності. Вперше борні волокна отримані осадженням бору з газової фази на нагріту вольфраміву нитку в проточному реакторі.

Широко відома технологія отримання боровольфрамівих волокон на основі осадження бору із газової суміші водню H_2 та трихлориду бору BCl_3 . Хімічна реакція осадження металевого дрібнокристалічного бору протікає відповідно до схеми:



У хімічному процесі (1.1) розкладається лише до 2% BCl_3 з осадженням бору на нагрітих поверхнях.

Бор осаджується поверхню вольфрамової нитки діаметром 12,5 мкм, нагріту прямим пропусканням струму до температури 1350 °С. Процес осадження реалізується в проточному реакторі та здійснюється в одну або кілька стадій. Внутрішній діаметр реактора становить близько 30 – 80 мм при довжині до 2 м. Масова швидкість одержання борних волокон за обложеним бором не перевищує 900 грамів на тиждень.

Промисловістю випускаються волокна діаметром 100, 140, 200 мкм. Одержання волокон з максимально високими функціональними характеристиками та великим вмістом бору передбачає швидке забезпечення технологічних режимів (такі як швидкість осадження, температурний профіль нагрівання). Температурний профіль у процесі осадження бору газової фази нерівномірний по довжині волокна в реакторі. Це зумовлено зміною електричного опору волокна в міру осадження бору. Електроопір, температура волокна та швидкість осадження бору зменшуються від початку до кінця реактора. Температурний профіль можна підтримувати практично постійним, якщо застосувати двостадійну (або більше) схему підведення електричного струму до підкладки.

Властивості боровольфрамівих волокон. Останнім часом межа міцності при розтягуванні боровольфрамівих волокон зросла з 2756 МПа до 3445 МПа. Справжня міцність боровольфрамівого волокна може бути

підвищена до 6890 МПа за умов виключення вигину волокна при стисканні. Межа міцності на розтяг на малій основі досягає 6890 МПа.

Метод виробництва волокна з такою міцністю полягає в тому, що борні моноволокна товщиною 125 мкм виробляють при температурі в реакторі на 100 °С нижче за звичайну. Отримане волокно розрізають на три рівні частини. Після цього волокно поміщають спочатку розчин H₂O₂ для видалення серцевини, потім переносять в гарячий розчин азотної кислоти для видалення дефектів поверхні. У таких волокнах середній рівень міцності може значно перевищувати 6890 МПа.

Межа міцності волокна боровольфрамового може зростати при зменшенні товщини зовнішнього шару. Таке збільшення міцності визначається зменшенням напруг, що розтягують, на внутрішній поверхні бору і зростанням стискаючих напруг на вольфрамовій серцевині, які зменшують деформацію стиснення. Дефекти, які знижують межу міцності при розтягуванні боровольфрамових волокон, виникають у процесі виробництва волокон у його основі чи межі бор – основа. Для підвищення межі міцності волокон бажано зменшити поздовжні напруги, що розтягують, і підвищити стискаючі напруги на кордоні з основою.

Борні волокна мають більшу порівняно з іншими типами армуючих волокон зсувною жорсткістю. Модуль зсуву перевищує 180 ГПа. Міцність борних волокон має помітний статистичний розкид (коефіцієнт варіації міцності коливається не більше 17 - 36%). Механічні характеристики деяких типів борних волокон наведено у табл. 1.1.

Волокна бору використовують у виробництві композитів з алюмінієвими та полімерними матрицями. Композити з алюмінієвими матрицями мають ряд переваг: їх можна експлуатувати при температурах до 640 К і переробляти на звичайному технологічному обладнанні, що використовується в металургійній промисловості.

Таблиця 1.1 - Властивості борних волокон

Страна,. марка. волокна	Плотность. кг/м	Диаметр d, мкм	Модуль упругости E i, ГПа	Средняя прочность на базе 10 мм,	Предельная. деформация. £,%
США. Avco (B/W)	2,5	98	390-400	3,39	0,85
Япония	2,5	97,2	363-386	3,74	1,0
Toshiba (B/W)	2,5	96,8	378-388	3,58	0.93
Франция SMPE (B/W)	2,5	100±5	408	3,57	0,88
ФРГ Wacker- Chemie (B/W)	2,54	100±5	420	3,10	0,74

Боровуглецеві волокна. Для зменшення вартості струмопровідної основи при виробництві борного волокна використовують вуглецеві волокна, отримані з пеку. Це волокно отримували формуванням з розплаву з подальшим окисненням та карбонізацією. Процес осадження бору таке вуглецеве моноволокно ускладнений лише тим, що аморфний бір має здатність подовжуватися у процесі осадження.

Наявність у волокні залишкової напруги приписувалося частково зростанню деформацій у процесі їх отримання. Було виміряно подовження бороволокон на основі вольфраму та ПВ. Підвищення подовження відбувається із збільшенням товщини обложеного бору і, більш того, ця деформація перевершує деформацію руйнування УВ.

У випадку коли осадження проводилося на вуглецеве волокно, руйнування останнього відбувалося вже при товщині покриття 22 мкм. Очевидно, що основа руйнується в багатьох точках під час знаходження волокна в реакторі всього за кілька сотень мікросекунд після утворення тріщини, що ініціює. Перший розрив відбувається у найслабшому місці вихідного волокна. Подальші розриви відбуваються внаслідок поширення ударної хвилі від ініціюючого руйнування. Точки розриву волокна основи розділені між собою відстанню від кількох одиниць до багатьох сотень діаметрів основи. Таким чином, кінцеві властивості волокон борних мало залежать від міцності волокон основи. Руйнування основи після утворення борного волокна реалізується катастрофічно. Однак множинні (як і одноразовий) розриви вуглеволоконної основи призводять до пошкодження внутрішньої поверхні борного волокна.

Процес осадження бору на вуглецеве волокно

Знайдено можливість зменшити катастрофічне падіння міцності борного волокна через пошкодження ділянок внутрішньої поверхні у разі руйнування стрижневого вуглецевого волокна. Це вдалося зробити покриваючи волокно основи піролітичним графітом. Шар піролітичного графіту не тільки збільшує шар бору, який може бути обложений до того, як зруйнується основа, а й зберігає від пошкодження внутрішню поверхню бору у волокні. Все це уможливорює випуск волокон з діаметром до 120 мкм. Нанесення піролітичного графіту проводиться безпосередньо перед осадженням бору на основу, оскільки, якщо стадії розділені, виникає

можливість забруднення та пошкодження підготовленого таким чином вуглецевого волокна.

Вуглецеві волокна з нанесеним шаром піролітичного вуглецю мають негативний температурний коефіцієнт електричного опору, в той час як вольфрам і його бориди мають великий позитивний температурний коефіцієнт електричного опору. У зв'язку з цим збільшення товщини борного покриття значно менше позначається на температурному профілі волокна з вуглеволоконною основою, ніж з вольфрамовою. Вищі середні температури в реакторі для осадження бору на UV обумовлюють можливість збільшення виходу продукції приблизно на 40% порівняно з виходом при основі вольфрамової. Зростання виходу готового волокна робить більш вигідним застосування вуглеволоконистої основи та з екологічних причин, доповнюючи нижчу вихідну ціну UV-основи.

Застосування боровуглецевих волокон. Більшість вироблених борних волокон йде виготовлення хвостових деталей літаків F-14 і F-15. З цією метою використовувалися боровольфраміві волокна діаметром 100 мкм. Модуль пружності такого волокна становить 400 ГПа, тоді як у бороуглеродного волокна діаметром 100 мкм модуль пружності 358 ГПа. Відмінність у значеннях модуля пружності готового волокна є наслідком того, що близько 10% об'єму волокна займає основу вуглеволоконна з модулем тільки 34 ГПа.

Боровуглецеві волокна мають перевагу перед боровольфрамівими за умов застосування волокон з нижчим модулем пружності. Для підвищення модуля пружності об'ємна частка бору має бути збільшена. Для композиту з бороуглеродним волокном діаметром 107 мкм може бути зменшено вміст сполучного, тому відстань між осями моноволокон залишається незмінним. Товщина шарів бору та модуль пружності такого композиту відповідають матеріалу наоснові волокна боровольфрамівого діаметром 100 мкм.

Використання такого методу збереження модуля пружності композиційного матеріалу є цілком застосовним, проте інші властивості (поперечна міцність, деформація при руйнуванні) дещо погіршуються. Зниження фізико-механічних показників є результатом впливу низки факторів, включаючи якість поверхні волокон. Поверхня бороуглеродного волокна більш гладка, отже, може бути зменшено кількість сполучного, що розділяє волокно в композиті.

До недоліків всіх видів борних волокон слід віднести складність їх переробки методом намотування виробів із малими радіусами кривизни, і навіть різке падіння механічних показників за температур вище 400°C. Боровольфрамкові волокна мають досить високу вартість, що зумовило необхідність виробництва та використання дешевших бороуглеродних волокон. Найбільш часто використовують вуглецеві карбонізовані волокна на основі фенольних або печових одиночних ниток діаметром 10-20 мкм. В даний час борокомпозити застосовують у виробництві виробів авіаційної, ракетної та космічної техніки, де визначальним критерієм якості матеріалу є питомі значення міцності та жорсткості. В основному їх використовують для виготовлення стрижневих елементів та панелей, а також для посилення профілів та елементів конструкцій літальних апаратів.

Останнім часом використовуються волокна карбіду кремнію. З метою підвищення термостійкості дедалі більше розробників композиційних матеріалів стали використовувати волокна з карбіду кремнію. Карбідокремнієві волокна SiC виконують як на вольфрамівій, так і на вуглецевих підкладках. Завдяки своїм фізико-механічним властивостям волокна цього типу зазвичай застосовують у металокомпозитах для експлуатації за тривалого впливу високих температур.

Отримання SiC-волокон багато в чому подібне до процесу отримання борного волокна. Замість BCl_3 реактор аналогічного пристрою подають суміш алкілсіланів з воднем. В даний час SiC-волокна краще виготовляти з використанням як основу вуглецевого волокна.

Крім того, процес отримання SiC-волокон більш економічний, так як для отримання 1 кг SiC-волокон необхідно всього 8 кг силану, тоді як для отримання 1 кг борного волокна необхідно 15 кг. Швидкість отримання SiC-волокон у реакторі вдвічі вища за швидкість отримання борного волокна.

Карбідокремнієві волокна на вуглецевій підкладці дешевші, але мають знижені характеристики міцності і підвищену чутливість до поверхневих дефектів. Це зумовлено тим, що даний тип волокон має дрібнозернисту будову, вуглецевий сердечник слабо пов'язаний з шаром карбиду кремнію, і залишкові напруження стиснення в поверхневому шарі менше, ніж у карбідокремнієвих волокнах на вольфрамовій підкладці.

Композити на основі карбідокремнієвих волокон використовують у конструкціях ядерних силових установок, високотемпературних підшипниках, напрямних та робочих лопатках газотурбінних двигунів, носових обтічниках ракет.

Волокна борсик. Логічним продовженням багатофазних волокон стала розробка трифазного волокна, що поєднує позитивні властивості обох волокон.

З метою підвищення жаростійкості борних волокон їх покривають карбідом кремнію, осадженим з парогазової фази серед аргону і водню. Такі волокна називають борсиком. Товщина шару SiC - 3 - 5 мкм, що наноситься, таке покриття підвищує жаростійкість, тому волокна борсик використовуються в теплонавантажених конструкціях з жаростійкими матрицями.

Застосування борних волокон визначається їх властивостями.

Волокна бору використовують у виробництві композитів з алюмінієвими та полімерними матрицями. Композити з алюмінієвими матрицями мають ряд переваг: їх можна експлуатувати при температурах до 640 К і переробляти на звичайному технологічному обладнанні, що використовується в металургійній промисловості.

Високі механічні властивості борних волокон, отриманих методом осадження бору, привернули до цих волокон багато конструкторів. В результаті борні волокна набули широкого поширення: в авіації, ракетній техніці через велику питому міцність і жорсткість. При виготовленні балок, панелей, роторів компресорів. Застосовуються в компресорах газотурбінних двигунів, що призводить до зменшення маси лопаток на 25-40%, диска ротора – на 10-15%, кількість обертів двигуна збільшується в 1.4 рази, к.п.д. більше на 3-5%, витрата палива менша на 10-15%. Міцність труб із борних волоконітів 2000-2250 МПа, а із скловолоконітів 1440 МПа.

Їх застосування у поєднанні з алюмінієвою матрицею в літакобудуванні сприяло зниженню маси різних вузлів військових та цивільних літаків. У той же час з використанням цих волокон вдалося створити дуже якісний спортивний інвентар: зручні та міцні ракетки для «великого» тенісу, ключки для гольфу тощо. Борні волокна застосовні в бойових літаках марки /М4 - ман енд аероспейс»), /М5 (фірма «Дуглас») у кількості 66 та 98 кг відповідно. В обох випадках боропоксидні шаруваті пластики наклеювали на титан, а потім на хвостове оперення, утворюючи обшивку горизонтальних стабілізаторів для /М4, горизонтальних та вертикальних стабілізаторів, а також кермів /М5. Частково боропластики використовувалися в конструкціях літака як і, як вуглепластики, знижуючи, водночас, вартість конструкції. У хвостовому пір'ї літака «Міраж-2000» використані бороуглеродні гібридні композиційні матеріали. У цьому випадку реалізуються високі жорсткість і міцність борних волокон з віссю армування +45 °, тоді як вуглецеві волокна добре витримують навантаження на кручення і в різних арочних конструкціях. Другим прикладом може бути застосування бороволокон в горизонтальних і вертикальних стабілізаторах бомбардувальника Б-1. Застосування борних волокон покращує втомні властивості металевих компонент конструкцій.

1.3. Борокомпозити

Більшість структур із бороволокон, що використовуються при створенні композитів, мають вигляд стрічок та матів шириною 6,4 – 122 мм. Найчастіше для створення препрегів з борними волокнами використовуються епоксидні сполучні, що затверджуються при температурі 177°C.

Формування панелей та профілів проводять методом автоклавного пресування при надмірному тиску 345-586 Па. Часткове зниження міцності та жорсткості матеріалу відбувається за рахунок погіршення властивостей самого волокна та порушення орієнтації волокна у шарах. Незважаючи на те, що в епоксидоропластиках може бути застосована будь-яка орієнтація шарів, найбільш часто використовується композиція з орієнтацією армуючої компоненти 0, ± 45 , 90°.

Їх застосування у поєднанні з алюмінієвою матрицею у літакобудуванні сприяло зниженню маси різних вузлів військових та цивільних літаків. У той же час з використанням цих волокон вдалося створити дуже якісний спортивний інвентар: зручні та міцні ракетки для «великого» тенісу, ключки для гольфу тощо. Борні волокна застосовні у бойових літаках марки М4, F-15. В обох випадках бороепоксидні шаруваті пластики наклеювали на титан, а потім на хвостове оперення, утворюючи обшивку горизонтальних стабілізаторів для F-14, горизонтальних та вертикальних стабілізаторів, а також кермів F-15. Частково боропластики використовувалися в конструкціях літака так само, як вуглепластики, знижуючи водночас вартість конструкції. У хвостовому пір'ї літака «Міраж-2000» використані бороуглеродні гібридні композиційні матеріали. У цьому випадку реалізуються високі жорсткість і міцність борних волокон з віссю армування +45°, у той час як вуглецеві волокна добре витримують навантаження на кручення і різних арокних конструкціях.

Другим прикладом може бути застосування бороволокон у горизонтальних та вертикальних стабілізаторах бомбардувальника В-1. Застосування борних волокон покращує втомні властивості металевих компонент конструкцій. Для цього замість того, щоб ставити металеві прокладки для болтових з'єднань (що шкодить конструкції),

епоксиборопластики повністю з'єднують з металевою поверхнею.

Високоміцні високомодульні шари боропластики знижують рівень напруги, що припадає на основну металеву конструкцію. У літаках МП та «Аер Мачі» (ВПС Австралії) вже сьогодні використовують епоксиборопластикові накладки, що підвищують термін служби різних важливих конструкцій. Перше вдале використання бороалюмінієвих композицій було здійснено під час створення фюзеляжу для космічного корабля «Шаттл». Це труби з високим ступенем армування та дифузними зв'язувальними шарами між матрицею та армуючим компонентом. Вони виготовлялися єдиним процесом із встановленням титанових сполучних муфт методом одноразового формування під високим ізостатичним тиском. Труби діаметром 5,08 та 10,16 см збиралися в батарею та розташовувалися в нижній секції фюзеляжу «Шаттл». У майбутньому бороалюмінієві композити можуть знайти застосування в літакобудуванні під час створення лопатей гвинтів за наявності надійного захисту від пошкодження їх сторонніми предметами. Надалі можливе створення композиту як з B4C, так і SiC-волокна методом лиття, а також методом прямого пресування.

У промисловості бороалюмінієві композити не мають широкого застосування через високу вартість. Але з розвитком виробництва волокон з B4C і SiC, враховуючи невисоку вартість матриці, ціна кінцевого продукту може бути знижена. За останні два роки фірма «Авко» виготовила бороалюмінієвий велосипед, зменшивши масу його на 40% порівняно з вихідною. При зниженні вартості процесу виготовлення такі велосипеди матимуть, мабуть, великий попит. На противагу бороалюмінієвим композитам епоксиборопластики мають великий попит. Вудилища і тенісні ракетки при включенні в їхню конструкцію невеликих армуючих структур із борного волокна стають суттєво міцнішими та «чутливішими». Особливо цінуються динамічні властивості вудилищ із епоксиборопластиком. Тенісні ракетки, в обід яких включений епоксиборопластики (у порівнянні з дерев'яними та склопластиковими), у міру гнучкі і не призводять до травми руки спортсмена. Надалі широке промислове застосування зможуть знайти інші волокна, отримані методом осадження (борні або дешеві SiC) з епоксидними сполучними. У разі, коли при малій кількості добавок

високоміцних (високомодульних) волокон, КМ можуть бути економічно вигідні, такі волокна можуть бути включені до гібридних матеріалів. Ці волокна є перспективними для композитів з металевою матрицею, сфера застосування яких зміщується в область середніх і високих температур експлуатації. Застосування лопатей гвинтів у літакобудуванні або лопаток турбін із композитів, армованих SiC-волокнами, забезпечує кращі властивості та захист цих вузлів від сторонніх предметів. Композити типу V_4C -алюміній і SiC-алюміній привабливі тим, що можуть бути використані для виливки або пресування деталей конструкцій літаків з температурою експлуатації 204...260 °C.

При використанні епоксидних зв'язуючих спостерігається недостатнє змочування волокон сполучною, так як поверхня волокна покрита адсорбованими речовинами, які можна десорбувати сполуками з підвищеною полярністю (водними розчинами кислот, етанолом). Очевидно, при цьому одночасно з десорбцією відбувається зняття оксидної плівки з поверхні волокон, завдяки чому зростає поверхнева енергія і волокно краще змочується смолами. Травленням борних волокон у розчині HNO_3 та деяких солей вдається не тільки очистити поверхню від оксидної плівки, але й залікувати частину мікротріщин. В результаті міцність волокон та волокна підвищується. Ефект зміцнення тим вищий, що нижча вихідна міцність волокон, яка може бути підвищена до 350-450 кг/мм².

При використанні вуглецевого волокна як основа не випускаються борні волокна діаметром понад 75 мкм, так як збільшення діаметра призвело б до погіршення готового продукту через розриви вуглецевому волокні. Виникає щось схоже на нанизані на волокно крапки, що світяться. Це явище отримало назву точок, що світяться, або світлих щілин.

1.4.Процес осадження бору на вуглецеве волокно

Знайдено можливість зменшити катастрофічне падіння міцності борного волокна через пошкодження ділянок внутрішньої поверхні у разі руйнування стрижневого вуглецевого волокна. Це вдалося зробити покриваючи волокно основи піролітичним графітом. Шар піролітичного графіту не тільки збільшує шар бору, який може бути обложений до того, як зруйнується основа, а й зберігає від пошкодження внутрішню поверхню бору у волокні. Все це уможлиблює випуск волокон з діаметром до 120 мкм.

Нанесення піролітичного графіту проводиться безпосередньо перед осадженням бору на основу, оскільки, якщо стадії розділені, виникає можливість забруднення та пошкодження підготовленого таким чином вуглецевого волокна. Вуглецеві волокна з нанесеним шаром піролітичного вуглецю мають негативний температурний коефіцієнт електричного опору, в той час як вольфрам і його бориди мають великий позитивний температурний коефіцієнт електричного опору. У зв'язку з цим збільшення товщини борного покриття значно менше позначається на температурному профілі волокна з основою вуглеволокна в порівнянні з вольфрамовою. Вищі середні температури в реакторі для осадження бору на UV обумовлюють можливість збільшення виходу продукції приблизно на 40% порівняно з виходом при основі вольфрамової. Зростання виходу готового волокна робить більш вигідним застосування вуглеволокнистої основи та з екологічних причин, доповнюючи нижчу вихідну ціну UV-основи.

Боровуглецеві волокна мають перевагу перед боровольфрамівими там, де застосовується волокно з нижчим модулем пружності. Для підвищення модуля пружності об'ємна частка бору повинна зростати і при випробуваннях це враховується. Так, для композиту з бороуглеродним волокном діаметром

107 мкм було зменшено вміст сполучного, у результаті відстань між осями моноволокон виявилось незмінним. Товщина шарів бору і модуль пружності такого композиту були ідентичні матеріалу наоснові волокна боровольфрамове діаметром 100 мкм. Хоча цей шлях збереження модуля пружності композиційного матеріалу є цілком прийнятним, інші властивості (поперечна міцність, деформація при руйнуванні) погіршуються. Зниження фізико-механічних показників є результатом впливу низки факторів, включаючи якість поверхні волокон. Поверхня бороуглеродного волокна більш гладка, отже, може бути зменшено кількість сполучного, що розділяє волокно в композиті.

1.5 Структура та морфологія борних волокон

Незважаючи на те, що бір хімічно осаджується з суміші BCl_3 і H_2 у полікристалічній β -ромбоедричній формі, малі розміри кристалів (- 200 нм) дозволяють розглядати його як аморфний. При осадженні бору в інтервалі температур 1300-1400 ° С велика кількість β -ромбоедричного бору утворює локальні кристали значно більших розмірів. Зі зростанням температури кількість таких утворень зростає, і при температурі вище 1400°C практично весь бір осаджується у вигляді полікристалічної форми з розмірами кристалів, рівними кільком тисячам ангстрем. Така полікристалічна форма призводить до низьких фізико-механічних властивостей волокна, тому необхідно уникати її утворення при виробництві борних волокон.

Більшість локалізованих дефектів, що призводять до зростання внутрішньої напруги і відповідно до падіння міцності, виникає в процесі отримання волокна. Основне завдання при отриманні високоміцних борних волокон є зменшення впливу цих дефектів. Можна було б уникнути утворення дефектів у вигляді ділянок полікристалічного бору, якби вдалося витримувати температуру осадження нижче за пік температури їх утворення. Включення таких сторонніх домішок, як карбонізовані частки, оксид

вольфраму і хлорид ртуті, збільшує кількість дефектів, що призводять до зростання внутрішньої напруги. Ці дефекти мають вигляд «гуль» або крапель на зовнішній поверхні волокна. Відзначено, що частота утворення цих дефектів низька поблизу ртутного електрода та на ділянці, де волокно очищається, тобто на проміжному електроді. Уламки основи є джерелом подібних дефектів. Щоб уникнути цього основу очищають нагріванням в нейтральному газі (або суміші газів), пропускаючи через систему чистий водень до початку осадження бору.. Волокна можуть також захоплювати частинки, що утворилися в результаті тертя та дотику їх зі стінками реактора під дією електростатичних сил.

Висновки у розділі

1. Проведено аналіз методів одержання та властивостей металевого бору, його газоподібних продуктів у вигляді хлоридів та гідридів.
2. Розглянуто питання виробництва борних волокон на основі вольфрамових та вуглецевих волокнистих підкладок. Дано аналіз фізико-механічних характеристик волокон, їх застосування, переваги та недоліки використання борних волокон у промислових вузлах та конструкціях.
3. Розглянуто композиційні матеріали на основі бору та борних волокон. Показано основні властивості борокомпозитів, їх переваги та особливості технологій їх одержання.

2. Технологічні методи одержання гідриду бору

2.1. Гідриди бору та їх отримання

Гідриди бору знаходять застосування в сучасній техніці як вихідну сировину для отримання різних борорганічних сполук, палив для ракетних та реактивних двигунів, джерела хімічно чистого бору, отримання борних покриттів. Перспективний метод отримання композитів, що містять, розкладанням гідридів при відносно невисоких температурах. Основним обмежуючим чинником у застосуванні боранів (крім їх дуже високої токсичності) є складність отримання та очищення від сторонніх домішок.

Найважливішим із гідридів бору є диборан – вихідний продукт отримання інших гідридів бору, тому розробці методів його отримання приділялося багато уваги [11]. Відомо велика кількість різних способів отримання диборану, які можуть бути розділені на 3 основні групи [11,12]: відновлення бору з'єднання воднем; відновлення галогенідів та деяких інших сполук бору простими та комплексними гідридами; розкладання боргідридів металів та інших похідних бороводнів.

Відмінністю способів першої групи від інших є те, що в результаті відновлення з'єднання бору воднем виходить суміш диборану з іншими газоподібними продуктами, що підлягає подальшому поділу, яке зазвичай проводиться методом низькотемпературної ректифікації. Способи, що відносяться до другої та третьої груп, як правило, призводять до отримання нерозведеного диборану, так як другий продукт реакції в цих способах зазвичай твердий, але диборан, що отримується цими способами, може містити пари розчинника [11]. Промислове застосування знайшли способи першої групи, а другої та третьої – лабораторне.

Загальним недоліком всіх методів є необхідність очищення від різних побічних продуктів або застосовуваних процесів розчинників. Уникнути появи різних побічних продуктів можна під час здійснення реакції взаємодії бору безпосередньо з воднем.

У роботі [13] описується отримання B_2H_6 прямою взаємодією бору з воднем при 1000 – 1300К, але досягти скільки-небудь прийнятної для практики виходу гідриду дослідникам не вдалося, що, мабуть, пов'язано з умовами проведення досліджень.

Виходячи з вищесказаного видно, що найперспективнішими будуть методи інтенсифікації прямого синтезу диборану взаємодією бору з воднем.

Цей розділ присвячений термодинамічному аналізу взаємодії бору з воднем за температур від 298К до 3500К.

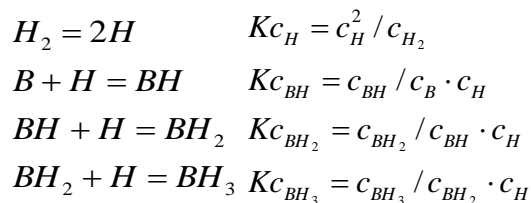
Отриманий диборан подають до реактора розкладання, в робочому обсязі якого в інтервалі температур 450...700 °С відбувається осадження бору на каркасі з вуглецевих волокон, нагрітих прямим пропусканням електричного струму до температури 700 °С, яке не супроводжується появою додаткових хімічно. У таких умовах отримують монокристалічну борну матрицю, яка рівномірно покриває каркас вуглецю.

Практична реалізація процесу отримання бороуглеродних композитів вимагає знаходження точних значень технологічних параметрів: температури та концентрації диборану, а також швидкості його подачі в реактор.

2.2. Газоплазмове отримання гідриду бору

Завданням цих досліджень є оцінка принципової можливості отримання гідридів бору при температурах вище 2000К, визначення оптимального значення загального тиску та температури в системі, розрахунок мольних часток компонентів рівноважної суміші при оптимальних значеннях P , T та співвідношенні В/Н.

Хімічне рівновагу у системі бор-водень визначатиметься наступними реакціями:



При розрахунках термодинамічного стану системі важливого значення мають умови рівноважного стану. Розрахувати рівноважний стан суміші можливо із застосуванням системи рівнянь:

$$\begin{aligned} & \left. \begin{aligned} Kc_H &= c_H^2 / c_{H_2} \\ Kc_{BH} &= c_{BH} / c_B \cdot c_H \\ Kc_{BH_2} &= c_{BH_2} / c_{BH} \cdot c_H \\ Kc_{BH_3} &= c_{BH_3} / c_{BH_2} \cdot c_H \end{aligned} \right\} (2.1) \\ c_{H_2} + c_H + c_B + c_{BH} + c_{BH_2} + c_{BH_3} &= 1 \\ \frac{B}{H} &= \frac{c_B + c_{BH} + c_{BH_2} + c_{BH_3}}{2c_{H_2} + c_H + c_{BH} + 2c_{BH_2} + 3c_{BH_3}} \end{aligned}$$

Оптимальні значення співвідношень В/Н, відповідних констант рівноваги та загального тиску визначалися з довідкових даних [13, 16] і склали 0,0333 та 100кПа відповідно.

Залежність констант рівноваги освіти ВН , ВН_2 , ВН_3 від температури представлена рис.2.1.

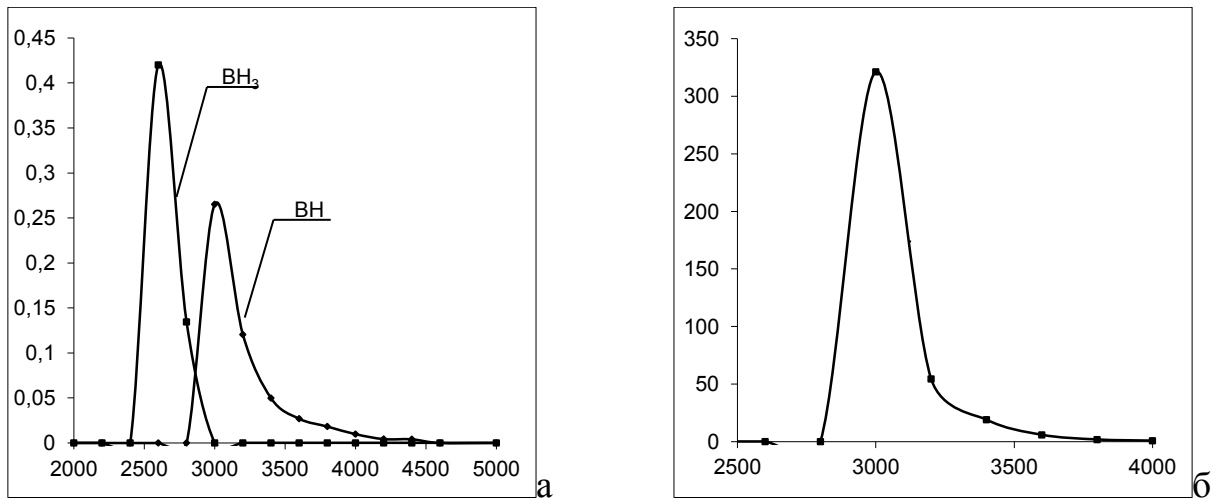


Рис.2.1. Залежність K_c ВН та ВН_3 (а) K_c ВН_2 (б) від температури

Отримані значення постійних рівноваг K_c дозволяють спростити систему (2.1), при цьому можна знехтувати наявністю ВН і ВН_3 , тоді рівняння набудуть наступного вигляду:

$$\left. \begin{aligned} Kc_H &= c_H^2 / c_{H_2} \\ Kc_{\text{ВН}_2} &= c_{\text{ВН}_2} / c_B \cdot c_H^2 = Kc_{\text{ВН}} \cdot Kc_{\text{ВН}_2} \\ c_{H_2} + c_H + c_B + c_{\text{ВН}_2} &= 1 \\ \frac{B}{H} &= \frac{c_B + c_{\text{ВН}_2}}{2c_{H_2} + c_H + 2c_{\text{ВН}_2}} \end{aligned} \right\} \quad (2.2)$$

Результати проведеного розрахунку представлені на рис.2.2:

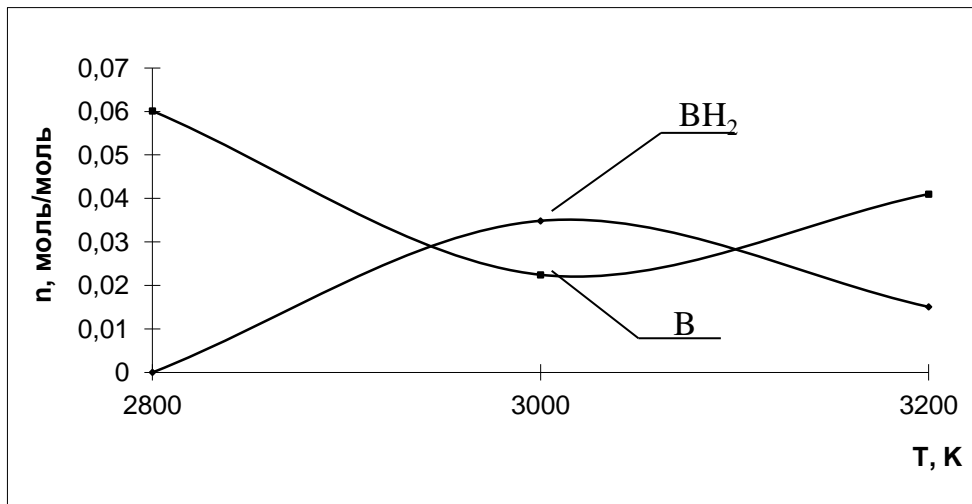


Рис.2.2. Залежність рівноважних концентрацій BH_2 і від температури при значеннях $\text{B}/\text{H}=0,0333$ і $P=100\text{кПа}$

Розрахунковим шляхом показано, що за 3000К можливе отримання рівноважної газової суміші з мольною часткою BH_2 до 3,5%, що у разі миттєвого охолодження дасть 1,5 – 1,9% B_2H_6 та інших гідридів бору.

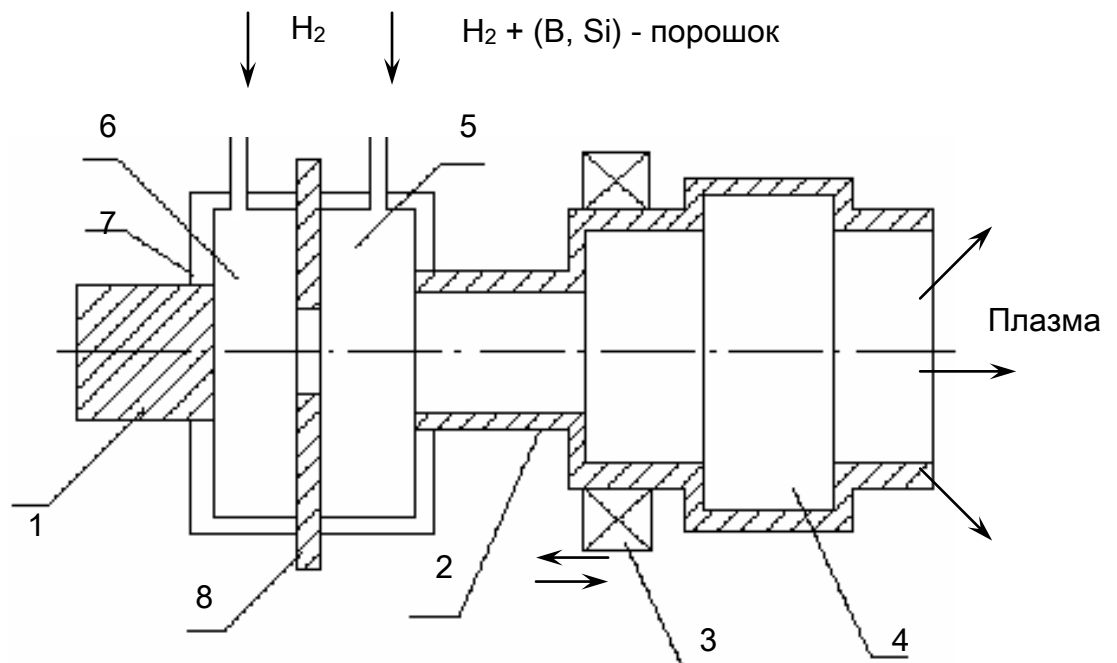


Рис.2. 3. Схема плазматрона для отримання гідридів бору: 1 – катод; 2 – анод, 3 – магніт, 4, 5, 6 – вихрові камери; 7 – ізолятори; 8 – міжелектронна вставка.

Для практичного здійснення процесу необхідно використовувати плазматрон із подальшим охолодженням плазми (рис.2.3). Швидкість охолодження має становити величину порядку 10^{-7} - 10^{-6} с/1000К. Успішна реалізація такої схеми дозволить отримувати гідриди бору без домішок сполук інших елементів, тобто. схема очищення зведеться до розподілу різних гідридів.

Висновки у розділі

1. Наведено аналіз методів отримання гідридів бору. Показано, що пряма реакція взаємодії бору та водоводу практично не реалізується.
2. Встановлено умови проведення та температурні режими одержання бору з газоподібних хімічних сполук бору.
3. Процес осадження бору з діборанів найбільш економічний, має досить вузький температурний діапазон у межах 560 – 600 °С.
4. Запропоновано метод високотемпературного синтезу диборану в умовах плазмохімічного процесу. Проведено термодинамічний аналіз високотемпературного синтезу діборану.
5. Запропоновано варіант плазмотрона для реалізації прямого синтезу диборану

3. МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ПОЛУЧЕННЯ БОРВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

3.1. Методика розрахунку осадження бору у проточному термохімічному реакторі

Одним із актуальних напрямків сучасного матеріалознавства є створення термостійких високоміцних композиційних матеріалів із низькою питомою вагою. До таких матеріалів відносяться борвуглецеві композити на основі вуглецевих волокон та борної матриці, що мають щільність у межах $1,6...1,8 \text{ г/см}^3$.

Борну матрицю можна отримати шляхом осадження бору з газової фази на основі суміші бору трихлориду (BCl_3) і водню [8-9]. Температура розкладання трихлориду бору перебуває у межах від 1100 до 1400 °С, а необхідні характеристики бору реалізуються лише у вузькому температурному інтервалі допустимої зони розкладання трихлориду бору. Допустимі характеристики бору припускають дрібнокристалічний будову мікроструктури з максимальними значеннями пружно-міцності. Для зв'язування атомів хлору, що звільнилися, вводиться водень, при цьому має місце проблема утилізації газоподібного хлориду водню.

Найбільш перспективним є отримання борної матриці розкладанням диборану (B_2H_6), який одержують прямою взаємодією бору та водню за високих температур (див. розділ 2). Процес утворення диборану реалізується в середньотемпературній плазмі з газодинамічною фіксацією продуктів реакції, за якої швидкість охолодження досягає 10^6 град/с [11-13].

Для осадження борної матриці використовується газовий проточний термохімічний реактор. На вхід реактора подають гідрид бору, на виході реактора утворюється газова суміш на основі непрореагованого диборану, а також продуктів повного і неповного розкладання. Реактор для осадження бору є ізотермічним та ізобарним, що дозволяє значно спростити моделювання цього процесу [14]. У реакторах даного типу реалізується конвективне перенесення маси газу, що реагує, вздовж осі реактора і дифузійний процес проникнення реакторних газів у товщину вуглецевих волокон. Уравнение переноса вещества в условиях химического превращения для текущей среды в нестационарных условиях представляется в виде [15]:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial \tau} + \operatorname{div} \vec{q}_{\text{диф.}i} + \operatorname{div} \vec{q}_{\text{конв.}i} = q_{\text{хим.}i} \quad (3.1)$$

де ρ_i – парціальна щільність і-го компонента середовища, що реагує;
 $\vec{q}_{\text{диф.}i}$ – вектор питомого потоку дифузійного перенесення маси і-го компонента;
 $\vec{q}_{\text{конв.}i}$ – вектор питомого конвективного перенесення і-того компонента;
 $q_{\text{хим.}i}$ – питома об'ємна продуктивність процесу хімічного перетворення;
 τ – час процесу.

Питома об'ємна продуктивність процесу хімічного перетворення обсягом реактора може бути описана співвідношеннями виду:

$$q_{\text{хим.}i} = k_i \cdot \sum_{i=1}^N \rho_i^{n_i}, \quad (3.2)$$

де k_i – константа швидкості хімічної реакції і-го компонента;
 N – кількість компонентів у газовому середовищі;
 n_i – порядок реакції по і-му компоненту.

Вектор питомого перенесення маси і-го компонента за довжиною термохімічного реактора у разі дифузії та конвекції визначається відповідно до співвідношенням:

$$\begin{aligned} \vec{q}_{\text{диф.}i} &= -D_{iN} \cdot \nabla \rho_i; \\ \vec{q}_{\text{конв.}i} &= \vec{V} \cdot \rho_i, \end{aligned} \quad (3.3)$$

де D_{iN} – коефіцієнт дифузії і-того компонента в газовому середовищі з N компонентами, м²/с;

\vec{V} – швидкість потоку газового середовища.

Для зручності подальшого використання рівняння (3.1) подається через мольні концентрації і після підстановки в нього співвідношень (3.2) і (3.3) виходить:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \operatorname{div} (\vec{V} \cdot C_i - D_{iN} \cdot \nabla C_i) = k_i \cdot \sum_{i=1}^N C_i^{n_i}, \quad (3.4)$$

де C_i – концентрація і-го компонента в обсязі реакційного середовища.

У разі коли відбувається хімічна взаємодія речовин і з'являється необхідність дослідження конвективно-дифузійного переносу кожного компонента складається система, що містить N рівнянь типу (3.4), записаних для N концентрацій компонентів.

Вважаючи, що реакції обсягу реактора відсутні, рівняння (2.4) можна записати як:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \text{div}(\vec{V} \cdot C_i - D_{iN} \cdot \nabla C_i) = 0. \quad (3.5)$$

Аналітичне інтегрування рівняння (3.5) передбачає завдання початкових та граничних умов термохімічного процесу.

Початкові умови описують розподіл концентрації газів, що реагують, за реакційним обсягом у початковий момент часу. Граничні умови визначають умови хімічної взаємодії на межі сполучення реакційних газів та нагрітих поверхонь, її газопроникність та активність.

Щільність потоку компонентів газового середовища на реакційну поверхню вуглецевих волокон визначається співвідношенням:

$$j_N^i = D_{iN} \cdot \left. \frac{\partial C_i}{\partial G} \right|_{\Gamma} = q_{г.хим.р}^i, \quad (3.6)$$

де $q_{г.хим.р}^i$ – швидкість гетерогенної хімічної реакції;

Γ, G – межа та нормаль реакційної поверхні відповідно.

Якщо швидкість реакції на реакційній поверхні визначається першим порядком, швидкість гетерогенної реакції буде задана у вигляді співвідношення:

$$q_{г.хим.р}^i = k_i^c \cdot C_0^i \cdot S_{y\partial}, \quad (3.7)$$

где k_i^c – константа швидкості гетерогенної реакції;

C_0^i – концентрація і-го компонента газового середовища на поверхні;

$S_{y\partial}$ – питома площа реакційної поверхні.

Концентрація газового реагенту у поверхні змінюватиметься доти, доки швидкості дифузії з обсягу реактора на реакційну поверхню і хімічна реакція на поверхні відрізнятимуться один від одного. З часом у реакційної поверхні встановиться стаціонарна концентрація реакційного газу, а швидкість дифузії дорівнюватиме швидкості витрати газу в хімічній реакції. Якщо прийняти

закон зміни концентрації газу від ядра реактора до лінійної реакційної поверхні, то градієнт концентрації визначатиметься рівнянням [8]:

$$\frac{dC}{dG} = \frac{C_i - C_0^i}{\delta}, \quad (3.8)$$

где δ – товщина дифузійного шару.

Підставляючи вирази (3.7) і (8) рівняння (3.6), вийде співвідношення, що встановлює рівність між концентраціями газу в потоці та на реакційній поверхні реактора:

$$D_{iN} \cdot \frac{(C_i - C_0^i)}{\delta} = S_{y0} \cdot k_i^e \cdot C_0^i. \quad (3.9)$$

Шляхом нескладних математичних перетворень із співвідношення (9) нескладно отримати значення концентрації і компонента газової реакційної середовища на поверхні вуглецевих волокон у вигляді:

$$C_0^i = \frac{\beta_i \cdot C_i}{S_{y0} \cdot k_i^e + \beta_i}, \quad (3.10)$$

где β_i – константа швидкості дифузії і-го компонента газового середовища до реакційної поверхні ($\beta_i = D_{iN} / \delta$).

З метою подальшого спрощення рівняння (3.5) вводяться такі припущення:

- розглядається круговий циліндричний реактор, для якого всі функції, що описують структуру газових потоків, не залежать від окружної координати;

- по довжині в центрі реактора встановлюється трубчастий каркас, на якому в один суцільний шар намотаний джгут із вуглецевого волокна;

- швидкість газового потоку спрямована вздовж осі реактора, а швидкість дифузії газів вздовж осі зневажливо мала;

- розглядається тільки стаціонарний та ізотермічний режим роботи реактора, що встановився;

- усі гомогенні та гетерогенні реакції відповідають першому порядку.

У даному реакторі реакційною поверхнею служить площа поверхні вуглецевого волокна і трубчастого каркаса, на якому намотане вуглецеве волокно. Враховуючи незначну товщину шару у напрямку радіусу до каркаса

і досить великі зазори між філоментами вуглецевого джгута, дифузійними процесами в обсязі волокна з високим ступенем достовірності можна знехтувати.

Питома поверхня вуглецевого волокна на одиниці довжини каркасу може бути записана як співвідношення:

$$S_{y\delta}^B = \frac{2m}{r \cdot \rho \cdot L}, \quad (3.11)$$

где m – маса вуглецевого волокна, покладеного по довжині каркасу;
 r, ρ – радіус та щільність філоментів вуглецевого джгута відповідно;
 L – довжина намотування вуглецевого джгута на каркасі.

Питома реакційна поверхня осадження бору у проточному реакторі визначається співвідношенням:

$$S_{y\delta} = \left(2\pi \cdot R + \frac{2m}{r \cdot \rho \cdot L} \right), \quad (3.12)$$

где R – радіус трубчастого каркасу.

З урахуванням прийнятих припущень рівняння (3.5) можна записати:

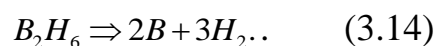
$$\frac{d(V \cdot C_i)}{dz} + k_i^e \cdot \frac{\beta_i \cdot C_i}{S_{y\delta} \cdot k_i^e + \beta_i} = 0, \quad (3.13)$$

где V – швидкість потоку реакційних газів по осі реактора;

z – координатна вісь, спрямована на осі реактора.

3.2 Одержання борувуглецевих композитів шляхом осадження металевого бору на вуглецевих волокнах

На реакційній поверхні реалізується термохімічний процес осадження твердого осаду як полікристалічного бору по реакції:



Процес розкладання диборану (3.14) відбувається у інтервалі температур 500...700°C з появою іншого газоподібного продукту – водню [9].

При проходженні реакції (3.14) концентрація диборану по довжині реактора зменшуватиметься внаслідок його розкладання та розведення воднем.

Вводячи ступінь розкладання диборану α , з урахуванням реакції (3.14), можна записати

$$C^{H_2} = 3\alpha \cdot C_{\text{вх}}^{B_2H_6}; \quad (3.15)$$

$$C^{B_2H_6} = C_{\text{вх}}^{B_2H_6} \cdot (1 - 4\alpha), \quad (3.16)$$

$$V = V_{\text{вх}} \cdot (1 + 2\alpha), \quad (3.17)$$

де - $C_{\text{вх}}^{B_2H_6}$ концентрація диборану на вході в реактор;

C^{H_2} , $C^{B_2H_6}$ – концентрація водню та диборану за довжиною реактора, відповідно;

$V_{\text{вх}}$ – швидкість газового потоку на вході у реактор.

Враховуючи співвідношення (2.15)-(3.17), рівняння (3.13) можна перетворити на диференціальне рівняння щодо ступеня розкладання диборану у вигляді

$$\left(\frac{2 + 16\alpha}{1 - 4\alpha} \right) \cdot \frac{d\alpha}{dz} + \frac{\Omega}{\theta + \beta} = 0, \quad (3.18)$$

$$\text{де: } \Omega = \frac{k_{B_2H_6}^2 \cdot \beta}{U_{\text{вх}}};$$

$$\theta = S_{\text{вх}} \cdot k_{B_2H_6}^2.$$

Для рівняння (3.18) гранична умова матиме вигляд:

$$\alpha|_{z=0} = 0. \quad (3.19)$$

Рішення рівняння (3.18) за умови (3.19) буде представлено у вигляді:

$$4\alpha - 1,5 \ln(1 - 4\alpha) = \frac{\Omega \cdot z}{\theta + \beta}. \quad (3.20)$$

Ступінь розкладання диборану в умовах експерименту є величиною досить малою. У цьому випадку, розкладаючи логарифм у ряд Макларена і

нехтуючи членами другого порядку малості, можна перетворити рішення (3.20) на вигляд:

$$\alpha = \frac{\Omega \cdot z}{10 \cdot (\theta + \beta)} . \quad (3.21)$$

З рівняння (3.17) випливає

$$\alpha|_{z=L} = 0,5 \left(\frac{V_{\text{вых}}}{V_{\text{ex}}} - 1 \right) , \quad (3.22)$$

где $V_{\text{вых}}$ – швидкість реакційних газів на виході з реактора.

Из равенства соотношения (3.21), записанного для $z = L$, и соотношения (3.22) после несложных преобразований можно определить константу скорости гетерогенной реакции осаждения бора

$$k_{B_2H_6}^z = \frac{5D_U \cdot \beta}{(\beta \cdot \alpha - 5D_U \cdot S_{y0})} , \quad (3.23)$$

де $D_U = V_{\text{вых}} - V_{\text{ex}}$.

Рівняння (3.23) визначає значення константи швидкості розкладання диборану на поверхні вуглецевих волокон, закріплених на трубчастому каркасі.

Виміряне значення швидкості осадження бору на поверхні вуглецевих волокон визначиться як

$$W_n = \frac{\Delta m \cdot (z + \Delta z)}{\rho_B \cdot S_{y0} \cdot \Delta z \cdot \tau} , \quad (3.24)$$

где W_n – Лінійна швидкість розкладання бору;

Δm – маса обложеного бору на довжині Δz у точці z ;

ρ_B – питома вага бору.

Кількісне значення швидкості осадження бору обчислюється з використанням виразу

$$W_n = \frac{k_{B_2H_6}^z \cdot \beta \cdot C_{\text{ex}}^{B_2H_6} \cdot [1 - \alpha(z)] \cdot S_{y0}}{S_{y0} \cdot k_{B_2H_6}^z + \beta} . \quad (3.25)$$

З рівності правих частин співвідношень (3.24) та (3.25) випливає

$$\beta = \frac{\Delta m}{\left[C_{ex}^{B_2H_6} \cdot (1-\alpha) \cdot \rho_B \cdot S_{y0} \cdot \Delta z \cdot \tau \right] - \frac{\Delta m}{k_{B_2H_6} \cdot S_{y0}}} \quad (2.26)$$

Співвідношення (3.26) визначає значення швидкості дифузії з об'єму реактора на реакційну поверхню. З урахуванням залежності від коефіцієнта дифузії досить просто визначити товщину дифузійного шару.

3.3 Властивості боропластиків та їх визначення

Боропластики містять як зміцнювальний (армуючий) наповнювач борні волокнисті матеріали. Наповнювач застосовують у вигляді мононитки з діаметрами в діапазоні 90-200 мкм, джгутів з декількох волокон, обплетених скляною ниткою, а також тканин або стрічок, у яких борні волокна переплетені нитками на іншій хімічній основі. Зв'язуючими в боропластиках є епоксидні або фенолоформальдегідні смоли.

Завдяки великій твердості волокон, боропластик, що виходить, володіє високими механічними властивостями і великою стійкістю до агресивних умов, проте висока твердість і крихкість композиту ускладнює обробку виробів з боропластиків і накладає обмеження на їх форму. Крім того, вартість борних волокон є досить високою (близько 400 \$/кг) у зв'язку з особливостями технології їх отримання, вартість якої може досягати до 30 % вартості волокна.

Термічні властивості боропластиків визначаються термостійкістю матриці, тому робочі температури експлуатації виробів з боропластиків досить низькі. Застосування боропластиків обмежується високою вартістю виробництва борних волокон, тому вони використовуються головним чином в авіаційній та космічній техніці в деталях, що зазнають тривалих навантажень в умовах агресивного середовища.

Для боропластики характерні високі значення модуля пружності, втомної міцності, мала повзучість у напрямку орієнтації волокон. Рівень робочих температур та ресурс експлуатації виробів із боропластиків визначаються термостійкістю матричного матеріалу. Деякі властивості боропластики залежать від геометричних параметрів борних волокон. Зі збільшенням діаметра волокон знижуються щільність та міцність боропластиків при розтягуванні та підвищується міцність при стисканні. Для збільшення міцності зчеплення наповнювача з сполучним борні волокна піддають поверхневій обробці, наприклад, травлення азотної кислоти. При цьому міцність на зсув епоксидного боропластика підвищується приблизно в

2 рази. Ударна в'язкість боропластик може підвищуватися за рахунок введення в їх структуру скляних або органічних волокон.

При дії розтягуючих напруг σ , що діють під кутом θ до напрямку укладання волокон, можливі три механізми руйнування боропластиків. При малих значеннях θ матеріал руйнується за першим механізмом в результаті розриву волокон від нормальних напруг за рахунок перебігу матриці паралельно волокнам. Якщо міцністю матриці знехтувати, нормальні напруги σ_n у волокнах визначаються як відношення сили P_n , що діє в напрямку θ . У цьому випадку гранична напруга руйнування визначається за формулами:

$$\sigma = P_n / F \cos \theta,$$

$$\sigma_n = \sigma \cos^2 \theta,$$

де: F - площа перерізу, перпендикулярного до напрямку дії сили P_n ;
 σ_n - гранична напруга руйнування; σ – додана зовнішня напруга.

При деякому критичному значенні $\theta_{кр}$ міцність боропластика починає контролюватись другим механізмом - руйнуванням матриці або межі розділу волокно - матриця в результаті зсуву по площинах паралельним волокнам. Зсувні напруги на цих площинах визначаються співвідношенням:

$$\tau = \sigma \sin \theta \cos \theta ,$$

де: τ – напруга зсуву.

Мінімальне значення міцності зсуву при дії другого механізму руйнування відповідає куту $\theta = 45^\circ$.

При великих значеннях θ міцність боропластики визначається третім видом руйнування, який контролюється нормальною міцністю матриці або межі розділу в напрямку, перпендикулярному до волокон. Виходячи з механізму руйнування слід збільшення величини руйнівної напруги в умовах зростання відношення нормальної міцності матриці до зсувної міцності.

При стисканні в поздовжньому напрямку однонаправлених композиційних матеріалів реалізуються два види руйнування, зумовлені втратою стійкості волокон. Перший вид реалізується в тому випадку, коли сусідні волокна витріщаються в протилежних напрямках симетрично щодо площини, що проходить між лежачими волокнами, другий – коли волокна, згинаючись в одній площині, утворюють асиметричну картину щодо цієї площини.

Руйнування в першому випадку відбувається за модою розтягування – за рахунок розтягування матриці перпендикулярно до осі волокон, у другому

випадку руйнується за модою зсуву, при цьому матриця руйнується за рахунок деформації зсуву між волокнами. При малих об'ємних частках волокон руйнація відбувається за модою розтягнення, а за великих частках - за модою зсуву. Критична деформація ε , яка відповідає руйнуванню за модою розтягування, визначається за такою формулою:

$$\varepsilon = 2[(E_m \times V_f) / 3 (1 - V_f) E_f]^{0.5} \quad (3.1)$$

Критична деформація, що відповідає руйнуванню за модою зсуву, розраховується за такою формулою:

$$\varepsilon = G_m / [V_f (1 - V_f) E_f], \quad (3.2)$$

де: G_m - Модуль зсуву матриці;

V_f – об'ємний вміст волокон;

E_m, E_f – модулі пружності матриці та волокон, відповідно.

Опір поширенню тріщин або в'язкість руйнування є однією з найважливіших характеристик конструкційних матеріалів. Практично в будь-якому матеріалі присутні внутрішні дефекти, які під дією невеликої напруги можуть збільшитися і призвести до катастрофічного руйнування.

Енергетичний підхід до аналізу руйнування композиційних матеріалів, що ґрунтується на теорії А.Гріффітса, дозволяє оцінювати опір просуванню тріщин за допомогою критерію G_c , що є величиною швидкості звільнення пружної енергії при русі тріщини. Величина G_c , необхідної для поширення тріщини на одиницю довжини, визначається в умовах плосконапруженого стану за допомогою співвідношення:

$$G_c = \pi \sigma^2 a / E, \quad (3.3)$$

де σ – прикладена напруга;

a - Довжина тріщини;

E – модуль пружності.

Величину G_c називають також в'язкістю руйнування. Величина G_c досягає критичного значення G_c , коли добуток ($\sigma^2 a$) стає критичним. З цього моменту, тріщина зростає мимоволі, енергії для її подальшого зростання вже достатньо, пружна енергія, що звільняється, при розкритті тріщини перевищує поверхневу енергію, необхідну для утворення нових поверхонь руйнування. У такому разі тріщина стає нестійкою та призводить до руйнування композиційного матеріалу.

Граничне значення параметра G_c може бути мірою опору матеріалу поширенню тріщин або мірою в'язкості руйнування. Для ізотропних матеріалів в'язкість руйнування G_c зростає зі збільшенням пластичності та межі плинності матеріалу. Це справедливо для кожного компонента композита. Для армованих композиційних матеріалів характерні й інші механізми підвищення в'язкості руйнування, які не характерні для гомогенного матеріалу. Ці механізми пов'язані з наявністю у композитів великої кількості поверхонь розділу, які можуть зупиняти поширення тріщин.

Найбільший інтерес становлять бороуглеродні композиційні матеріали. В цьому випадку армуючими наповнювачами є графітовані вуглецеві волокна. Матричним матеріалом є дрібнокристалічний металевий бор. Технологія осадження дрібнокристалічного бору на поверхню вуглецевих волокон із газової фази на основі диборану розглянута у розділі 3.2. У розділі 2 представлені технічні методи одержання газоподібного диборану.

Боровуглецеві композиційні матеріали відрізняються від боропластиків значно вищою температурою експлуатації, високою хімічною стійкістю, низькою питомою щільністю та високою розривною довжиною.

Інший тип композиційних матеріалів на основі бороуглеродних волокон і металевих матриць, наприклад на основі алюмінію або карбонільного нікелю, також мають високі функціональні властивості і з успіхом можуть бути використані в космічному та авіаційному машинобудуванні.

Боровуглецеві композити на основі алюмінієвих матриць можна отримувати методами рідкофазного просочення, вакуумного рідкофазного просочення, вакуумно-компресійного просочення, способами твердофазного суміщення, дифузійного зварювання, методами плазмового напилення.

У табл. 3.1 представлені властивості композиційних матеріалів на основі алюмінієвих сплавів та борного волокна.

Таблиця 3.1. Властивості бороалюмінієвих композиційних матеріалів

№ п/п	Марка металу	Вміст волокна, %	Межа міцності, МПА	Модуль пружності, ГПа
1	7178	40	1400	234
2	6061	48	1200	230
3	2024	30	830	179
4	A85	50	1100	260

У табл. 3.2 наводяться механічні характеристики композиційних матеріалів на основі алюмінієвих сплавів та боровуглецевих волокон.

Таблиця 3.2 Властивості композиційних матеріалів на основі алюмінієвих сплавів та боровуглецевих волокон

№ п/п	Марка металу	Вміст волокна, %	Межа міцності, МПА	Модуль пружності, ГПа
1	A85 – 7%Zn	32	810	182
2	A85 – 7%Mg	31	870	199
3	A85 – 7 %Zn	38	1050	104
4	A85 – 13 %Si	22	618	160

Зі порівняння механічних характеристик борокомпозитів, представлених у табл. 3.1 і 3.2 слід, що композиційні матеріали на основі алюмінієвих сплавів і бороуглеродних волокон мають менші значення меж міцності в діапазоні 29%, і меншими значеннями модулів пружності до 30%.

Висновки у розділі

1. Розв'язано основне завдання – побудовано модель осадження борної матриці у проточному ізобарному реакторі з газової фази з урахуванням гетерогенного розкладання диборану на вуглецевих волокнах.
2. На основі запропонованої моделі розрахунку осадження бору в проточному реакторі на основі розкладання диборану у круговому проточному реакторі з розкладанням диборану на нагрітій поверхні вуглецевих волокон побудовано методику визначення констант швидкостей його розкладання та дифузії з обсягу реактора на поверхню вуглецевих волокон.

Загальні висновки щодо роботи

1. Проведено аналіз методів одержання та властивостей металевого бору, його газоподібних продуктів у вигляді хлоридів та гідридів. Представлені варіанти виробництва борних волокон на основі вольфрамівих та вуглецевих волокнистих підкладок. Дано аналіз фізико-механічних характеристик волокон, їх застосування, переваги та недоліки використання борних волокон у промислових вузлах та конструкціях.
2. Розглянуто композиційні матеріали на основі бору та борних волокон. Показано основні властивості борокомпозитів, їх переваги та особливості технологій їх одержання.
3. Наведено аналіз методів отримання гідридів бору. Показано, що пряма реакція взаємодії бору та водоводу практично не реалізується. Встановлено умови проведення та температурні режими одержання бору з газоподібних хімічних сполук бору. Показано, що процес осадження бору з діборанів є найбільш економічним, має досить вузький температурний діапазон у межах 560 – 600 оС.
4. Запропоновано метод високотемпературного синтезу диборану в умовах плазмохімічного процесу. Проведено термодинамічний аналіз високотемпературного синтезу діборану. Запропоновано варіант плазмотрона для реалізації прямого синтезу диборану.
5. Побудовано модель осадження борної матриці у проточному ізобарному реакторі з газової фази з урахуванням гетерогенного розкладання диборану на вуглецевих волокнах. Запропоновано методика визначення констант швидкостей розкладання диборану з осадженням дрібнокристалічного бору з урахуванням дифузії реакційного газу з обсягу реактора на поверхню вуглецевих волокон.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Carlsson J.O. The Relationship between Deposition Rate and Supersaturation in the Chemical Vapor Deposition of Boron// J.Less - Common Metals. 1980. Vol.70. P.97 - 106.
2. Цирли А.М., Федоров Т.В., Флорин Е.К. Экспериментально исследовани макрокинетик химическог газофазног осаждени бор н нагрету подложку/УФизик и хими обработк материала лов. 1984. Р.3. С. 99 - 107.
3. Савелье В.А., Аникее А.И., Аник-. В.И. и др. Тверды спла и инструмент. М.: 1986. С. 117 - 120.
4. Cholet V., Heroin R., Vandenbulcke L. Low temperature boron coating by microwave plasma assisted chemical vapor depositions//Thin Solid Films. 1990. Vol.192. N.2. P.235-251.
5. Картмазо Г.Н., Патоки А.П., Сагалови В.З., Хребто В.Л. Получени и свойств плено бора//Извести А СССР. Неорганическиматериалы. 1979. Т. 15. № 2. С. 239 - 243.
6. Amoerger E., Dietze W., Druminski M., Ploog K. Formation of modification boron and boron carbides. - Boron V.3. Warszawa.PWN. 1970. P. 133.
7. Полтавце Н.С., Пряничко Е.Н., Сагалови В.В., Слезю В.В., Хребто В.Л.//ФТТ. 1974. Т. 16. Вып. 7. С. 1890 - 1894
8. Справочник по композиционным материалам/ Под ред. Дж. Любина. – М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.
9. Портной К.И. Структура и свойства композиционных материалов / К.И. Портной, С.Е. Салибеков, И.Л. Светлов, В.К. Чубаров – М.:Машиностроение, 1979. – 252с.
10. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А.А. Конкин – М: Химия, 1972. – 375с.
11. А.Ф. Жигач, Д.С. Станисевич Химия гидридов. – Л.: Химия, 1969. – 676 с.
12. Г.Г. Девярых, А.Д. Зорин Летучие неорганические гидриды особой чистоты. – М.: Наука, 1974. – 1974. – 206 с.
13. А.Л. Сурис Термодинамика высокотемпературных процессов. – М.: Металлургия, 1985. – 565 с.
14. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. - М.: Высшая школа, 1988. - 392 с.

15. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. - М.: Наука, 1967. - 491 с.

16. Скачков В.О., Иващенко А.Л., Иванов В.І., Болюк С.В., Карпенко Г.В. Термодинаміка розкладання гідриду бору // «Сучасні проблеми й шляхи їхнього рішення в науці, транспорті, виробництві й освіті 2007», Одеса. – 15-25 груд. 2007. – С.