

В.О. Скачков⁽¹⁾, доцент, к.т.н.

В.П. Грицай⁽¹⁾, декан, к.т.н., професор

В.І. Іванов⁽¹⁾, ст. викладач

Т.М. Нестеренко⁽¹⁾, доцент, к.т.н.

О.В. Скачков⁽²⁾, заст. директора

КІНЕТИКА ОСАДЖЕННЯ БОРУ НА ПОВЕРХНІ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН

⁽¹⁾ Запорізька державна інженерна академія,

⁽²⁾ ТОВ «Гірос», м. Запоріжжя

Предложен подход к определению кинетических параметров осаждения твердого осадка в виде кристаллического бора на поверхности углеродных волокон в проточном термохимическом реакторе изобарного типа.

Запропоновано підхід до визначення кінетичних параметрів осадження твердого осаду у вигляді кристалічного бору на поверхні вуглецевих волокон у проточному термохімічному реакторі ізобарного типу.

Вступ. Одним із важливих напрямів сучасного матеріалознавства є створення термостійких досить міцних композиційних матеріалів з низькою питомою вагою. До таких матеріалів відносять боровуглецеві композити на основі вуглецевих волокон і борової матриці, що мають питому вагу в межах $1,6 \dots 1,8 \text{ г/см}^3$ [1].

Борову матрицю можна одержати осадженням бору із газової фази у вигляді суміші трихлориду бору ($B\text{Cl}_3$) та водню. Температура розкладання трихлориду бору знаходиться в межах $1100 \dots 1400 \text{ }^\circ\text{C}$, а необхідні характеристики бору реалізуються лише у вузькому температурному інтервалі допустимої зони розкладання його трихлориду. Для скріплення атомів хлору, що звільнилися, застосовують водень, при цьому має місце проблема утилізації газоподібного хлориду водню (HCl).

Найбільш перспективним є одержання борової матриці розкладанням діборана (B_2H_6), який одержують під час взаємодії бору та водню за високої температури. Процес утворення діборана реалізується у середньо температурній плазмі з газодинамічною фіксацією продуктів реакції.

Одержаний діборан подають до робочого обсягу реактора розкладання, де у інтервалі температур $450 \dots 700 \text{ }^\circ\text{C}$ відбувається осадження бору на каркасі з вуглецевих волокон, що нагрівають прямим пропусканням електричного струму до температури $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Слід зазначити, що процес осадження бору не супроводжується появою додаткових хімічно активних продуктів. За таких умов одержують монокристалічну борову матрицю, яка рівномірно покриває вуглецевий каркас.

Для створення безпористої борової матриці застосовують метод осадження з рухомою зоною розкладання діборана за товщиною вуглецевого каркаса, що засновано на створенні заданого градієнта температури за об'ємом каркаса [2].

Практична реалізація процесу одержання боровуглецевих композитів потребує знаходження точних значень технологічних параметрів: температури та концентрації діборана, а також швидкості його подавання до реактора.

Постановка завдання. Завданням досліджень є розробка методики визначення константи швидкості хімічної реакції та товщини дифузійного шару під час осадження бору на поверхні вуглецевих волокон у проточному реакторі ізотермічного типу на основі описування фізико-хімічних процесів, що відбуваються.

На вхід реактора даного типу подають гідрид бору, на виході реактора одержують діборан, що не прореагував, а також продукти його повного та неповного розкладання. Реактор для осадження бору є ізобарним, що дозволяє значно спростити моделювання зазначеного процесу [3].

У реакторах даного типу реалізується конвективно-дифузійне перенесення маси реагуючого газу.

Рівняння перенесення речовини за умов хімічного перетворення для поточного середовища подають у вигляді [4]:

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

де ρ_i – парціальна щільність i -го реагуючого компонента середовища; $\vec{q}_{\text{диф.}i}$, $\vec{q}_{\text{конв.}i}$ – вектори питомого потоку дифузійного та конвективного перенесення маси i -го компонента відповідно; $q_{\text{хім.}i}$ – питома об’ємна продуктивність процесу хімічного перетворення; τ – тривалість процесу.

Питома об’ємна продуктивність процесу хімічного перетворення може бути описана нижче наведеним співвідношенням:

$$q_{\text{хім.}i} = k_i \cdot \sum_{i=1}^N \rho_i^{n_i}, \quad (2)$$

де k_i – константа швидкості хімічної реакції i -го компонента; n_i – порядок реакції за i -м компонентом.

Вектори питомого перенесення маси i -го компонента за умов дифузії та конвекції визначаються відповідно співвідношеннями:

$$\begin{aligned} \vec{q}_{\text{диф.}i} &= -D_{iN} \cdot \nabla \rho_i \\ \vec{q}_{\text{конв.}i} &= \vec{U} \cdot \rho_i \end{aligned}, \quad (3)$$

де D_{iN} – коефіцієнт дифузії i -го компонента у газовому середовищі з N компонентів; $\vec{U}$ – швидкість потоку газового середовища.

Для зручності розглядання представляють рівняння (1) через молярні концентрації та після підставлення співвідношень (2) і (3) мають:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \operatorname{div} (\vec{U} \cdot C_i - D_{iN} \cdot \nabla C_i) = k_i \cdot \sum_{i=1}^N C_i^{n_i}, \quad (4)$$

де C_i – концентрація i -го компонента у обсязі реакційного середовища.

У разі, коли відбувається хімічна взаємодія речовин і з’являється необхідність дослідження конвективно-дифузійного перенесення кожного компонента, складають систему, що містить N рівнянь типу (4), записаних для N компонентів.

Вважаючи, що об’ємні реакції є відсутніми, рівняння (4) можна записати так

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \operatorname{div} (\vec{U} \cdot C_i - D_{iN} \cdot \nabla C_i) = 0. \quad (5)$$

Інтегрування рівняння (5) потребує відомості про початкові та межові умови процесу.

Початкові умови описують розподіл концентрації за реакційним обсягом на

початковий момент часу; межові умови визначають умови хімічної взаємодії на межі сполучення реакційних газів і нагрітих поверхонь, її газопроникність та активність.

Щільність потоку компонентів газового середовища j_k^i на реакційну поверхню визначають за допомогою співвідношення:

$$j_k^i = D_{iN} \cdot \left. \frac{\partial C_i}{\partial \Pi} \right|_{\Gamma} = W_{\varepsilon.xim.p}^i, \quad (6)$$

де $W_{\varepsilon.xim.p}^i$ – швидкість гетерогенної хімічної реакції; Γ , Π – межа та нормаль реакційної поверхні відповідно.

Якщо швидкість реакції задають першим порядком, то одержують співвідношення:

$$W_{\varepsilon.xim.p}^i = k_i^{\varepsilon} \cdot C_0^i \cdot S_n, \quad (7)$$

де k_i^{ε} – константа швидкості гетерогенної реакції; C_0^i – концентрація i -го компонента газового середовища на реакційній поверхні; S_n – питома площа реакційної поверхні.

Очевидно, що концентрація газового реагенту біля реакційної поверхні змінюватиметься доти, поки швидкості дифузії з обсягу реактора та дифузії на реакційну поверхню відрізнятимуться одна від одної. За часом біля реакційної поверхні встановиться стаціонарна концентрація реакційного газу, а швидкість дифузії буде дорівнювати швидкості стоку. Якщо прийняти закон змінювання концентрації від ядра реактора до реакційної поверхні таким, що є лінійним, то градієнт концентрації визначатиметься рівнянням [4]:

$$\frac{dC}{d\Pi} = \frac{C_i - C_0}{\delta}, \quad (8)$$

де δ – товщина дифузійного шару.

Підставляючи співвідношення (7) і (8) до рівняння (6), одержують залежність між концентрацією реакційного газу в потоці та його концентрацією на питомій реакційній поверхні реактора:

$$D_{iN} \cdot \frac{(C_i - C_0^i)}{\delta} = S_n \cdot k_i^{\varepsilon} \cdot C_0^i. \quad (9)$$

Звідки

$$C_0^i = \frac{\beta_i \cdot C_i}{S_n \cdot k_i^{\varepsilon} + \beta_i}, \quad (10)$$

де β_i – константа швидкості дифузії ($\beta_i = D_{iN} / \delta$).

З метою подальшого спрощення рівняння (5) вводять наступні припущення:

- розглядають круговий циліндровий реактор, для якого всі функції, що описують структуру газових потоків, не залежать від окружної координати;
- швидкість газового потоку спрямована уздовж осі реактора, а швидкість дифузії реакційних газів уздовж осі є досить малою, щоб її брати до уваги;
- розглядають стаціонарний, сталий та ізотермічний режим роботи реактора;
- всі гомогенні та гетерогенні реакції відповідають першому порядку.

Реакційною поверхнею реактора слугує площа поверхні вуглецевого волокна та

трубчастого каркаса, на якому закріплено волокно. Враховуючи незначну товщину вуглецевого волокна, укладеного напрямом радіуса до каркаса, а також достатньо значні відстані між окремими волокнами, можна зі значним ступенем достовірності нехтувати дифузійними процесами в обсязі волокна.

Питома поверхня вуглецевого волокна на одиницю довжини каркаса може бути записана як

$$S_n^B = \frac{2m}{r \cdot \rho \cdot L}, \quad (11)$$

де m – маса вуглецевого волокна, укладеного на довжині каркаса; r, ρ – радіус і щільність вуглецевого волокна відповідно; L – довжина укладання волокна на каркасі.

Питому реакційну поверхню в реакторі визначають за допомогою співвідношення:

$$S_n = \left(2\pi \cdot R + \frac{2m}{r \cdot \rho \cdot L} \right), \quad (12)$$

де R – радіус трубчастого каркаса.

З урахуванням прийнятих припущень рівняння (5) можна записати:

$$\frac{d(U \cdot C_i)}{dz} + k_i^e \cdot \frac{\beta_i \cdot C_i}{S_n \cdot k_i^e + \beta_i} = 0, \quad (13)$$

де U – швидкість потоку за віссю реактора; z – координатна вісь, що спрямована за віссю реактора.

На реакційній поверхні реалізують процес осадження твердого осаду у вигляді полікристалічного бору за реакцією:



Процес розкладання діборана (14) здійснюється в інтервалі температур 500...700 °С із появою іншого газоподібного продукту – водню.

Під час проходження реакції (14) концентрація діборана по довжині реактора зменшуватиметься через його розкладання та розбавлення воднем.

Вводячи ступінь розкладання діборана α , з урахуванням реакції (14) можна записати

$$C^{H_2} = 3\alpha \cdot C_{ex}^{B_2H_6}; \quad (15)$$

$$C^{B_2H_6} = C_{ex}^{B_2H_6} \cdot (1 - 4\alpha); \quad (16)$$

$$U = U_{ex} \cdot (1 + 2\alpha), \quad (17)$$

де $C_{ex}^{B_2H_6}$ – концентрація діборана на вході до реактора; U_{ex} – швидкість газового потоку на вході до реактора.

Враховуючи співвідношення (15)-(17), рівняння (13) можна подати як

$$\left(\frac{2 + 16\alpha}{1 - 4\alpha} \right) \cdot \frac{d\alpha}{dz} + \frac{\Omega}{\theta + \beta} = 0; \quad (18)$$

$$\text{де } \Omega = \frac{k_{B_2H_6}^2 \cdot \beta}{U_{ex}} ; \quad \theta = S_n \cdot k_{B_2H_6}^2 .$$

Для рівняння (18) межову умову подають як

$$\alpha|_{z=0} = 0 . \quad (19)$$

Розв'язання рівняння (16) за умови (17) має вигляд:

$$4\alpha - 1,5 \ln(1 - 4\alpha) = \frac{\Omega \cdot z}{\theta + \beta} . \quad (20)$$

Ступінь розкладання діборана за умов експерименту є величиною достатньо малою. Тоді, розкладаючи логарифм $\ln(1 - 4\alpha)$ у ряд Макларена та нехтуючи членами другого порядку малості, одержують:

$$\alpha = \frac{\Omega \cdot z}{10 \cdot (\theta + \beta)} . \quad (21)$$

З рівняння (17) виходить

$$\alpha|_{z=L} = 0,5 \left(\frac{U_{вих}}{U_{ex}} - 1 \right) , \quad (22)$$

де $U_{вих}$ – швидкість реакційних газів на виході з реактора.

Порівнюючи співвідношення (22), подане для $z = L$, і співвідношення (21), після нескладних алгебраїчних перетворень можна записати

$$k_{B_2H_6}^2 = \frac{5D_U \cdot \beta}{(\beta \cdot \alpha - 5D_U \cdot S_n)} , \quad (23)$$

де $D_U = U_{вих} - U_{ex}$.

Рівняння (23) задає значення константи швидкості розкладання діборана на поверхні вуглецевих волокон, закріплених на трубчастому каркасі.

Виміряне значення швидкості осадження бору на поверхні вуглецевих волокон може бути визначеним як

$$W_L = \frac{\Delta m \cdot (z + \Delta z)}{\rho_B \cdot S_n \cdot \Delta z \cdot \tau} , \quad (24)$$

де W_L – лінійна швидкість розкладання бору; Δm – маса осадженого бору на довжині Δz у точці z ; ρ_B – питома вага бору.

Розрахункове значення швидкості осадження бору може бути обчислене з використанням співвідношення:

$$W_L = \frac{k_{B_2H_6}^2 \cdot \beta \cdot C_{ex}^{B_2H_6} \cdot [1 - \alpha(z)] \cdot S_n}{S_n \cdot k_{B_2H_6}^2 + \beta} . \quad (25)$$

Зіставлення правих частин співвідношень (24) і (25) дозволяє записати

$$\beta = \frac{\Delta m}{\left[C_{ex}^{B_2H_6} \cdot (1 - \alpha) \cdot \rho_B \cdot S_n \cdot \Delta z \cdot \tau \right] - \frac{\Delta m}{k_{B_2H_6}^2 \cdot S_n}} . \quad (26)$$

Співвідношення (26) задає значення швидкості дифузії із обсягу реактора на реакційну поверхню. З урахуванням залежності β від коефіцієнта дифузії досить просто визначити товщину дифузійного шару.

Висновок. На основі розв'язання задачі перенесення газового середовища у круговому проточному реакторі з розкладанням діборана на нагрітій поверхні вуглецевого каркасу побудовано методику визначення констант швидкостей його розкладання та подальшої дифузії із обсягу реактора на поверхню вуглецевих волокон.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Скачков В. А. Бороуглеродные композиционные материалы / В. А. Скачков, В. И. Иванов, А. Л. Иващенко // Стратегия качества в промышленности и образовании: материалы межд. научн.-практич. конференции. – Днепропетровск-Варна: Пороги-ТУ Варна, 2006. – Т. 1. – С. 184.
2. Гурин В. А. Исследование газофазного уплотнения пироуглеродом пористых сред методом радиально движущейся зоны пиролиза / 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. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций / Е. Т. Денисов. – М.: Высшая школа, 1988. – 392 с.
4. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1967. – 491 с.

Стаття надійшла до редакції 10.06.2010 р.

Рецензент, проф. Б.П. Середа