

УДК 661.666:541.124:539.26

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ УПЛОТНЕНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПИРОУГЛЕРОДОМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

В. А. СКАЧКОВ, О. Р. БЕРЕЖНАЯ

Запорожская государственная инженерная академия

Предложена модель низкотемпературного уплотнения пористой структуры карбонизованного углепластика в проточном плоском реакторе и разработана методика расчета распределения пироуглерода по толщине стенки уплотненного углепластика.

Ключевые слова: *проточный реактор, пористая структура, карбонизованные углепластики, рентгеноструктурные параметры.*

Сфера применения углеродных композиционных материалов (УКМ) зависит от снижения их себестоимости, определяемой энергозатратами. Понижая температуру уплотнения пористой структуры карбонизованных композиционных материалов до 600...700°C с помощью сжиженных газов, можно найти подход к проблеме энергосбережения.

Совершенствование структуры и свойств карбонизованных углепластиков на основе фенолоформальдегидных матриц заключается в заполнении пористой структуры пиролитическим углеродом (ПУ) из газовой фазы [1–3]. Описаны процессы его получения из метана [4, 5], ацетилен [6] и пропана [7, 8]. Вопросы уплотнения пористой структуры УКМ рассмотрены ранее [1–3]. Однако не изучена реальная структура их пор и не оценено ее влияние на процесс уплотнения. Поэтому представляет интерес экспериментально определить распределение ПУ по толщине уплотняемых карбонизованных углекомпозитивов.

Ниже разработана модель низкотемпературного осаждения ПУ из пропана в пористой структуре карбонизованного углепластика, построена методика расчетно-экспериментального определения распределения ПУ по толщине стенки пироуплотненного углепластика, а также по толщине образцов, полученных при различных режимах пироуплотнения.

Расчет содержания пироуглерода. Для этого использовали методику, основанную на оценке влияния содержания ПУ на интенсивность рассеяния электронов от базовой плоскости ПУ в составе основных компонентов карбонизованных углепластиков: углеродных волокон, пироуглерода и карбонизованной матрицы.

Интенсивность рассеяния электронов под углом 2θ к первичному их лучу определяли так [9, 10]:

$$I_{(hkl)} = A(\theta, \mu) h^2 \lambda^3 L(\theta) P(\theta) F^2(hkl) \exp(-2M) p, \quad (1)$$

где $A(\theta, \mu)$ – множитель поглощения, зависящий от угла рассеяния θ и линейного коэффициента ослабления μ ; n – количество элементарных ячеек в единице объема; $L(\theta)$, $P(\theta)$, $F^2(hkl)$, $\exp(-2M)$ – множители Лоренца, Томсона (поляризационный множитель), структурный и температурный; p – фактор повторяемости. Из формулы (1) определяли интенсивность отражения дифракционных лучей порошкообразных материалов для многокомпонентных порошков, содержащих q_k объемов компонента порошка с номером k .

Контактная osoba: В. А. СКАЧКОВ, e-mail: skachkov.48@mail.ru

Относительная объемная доля k -фазы

$$f_k = q_k / \sum_{i=1}^N q_i, \quad (2)$$

где N – количество компонентов.

Интенсивность дифракционной линии от i -ой фазы [9]

$$I_i = \frac{I_0 Q \cdot S}{2\mu} \cdot f_i, \quad (3)$$

где I_0 – интенсивность первичного луча; S – сечение первичного луча; $Q = P(\theta)L(\theta)F^2(hkl)\exp(-2M)p$.

Для порошковой смеси

$$\mu = \sum_{k=1}^N \mu_k \cdot f_k, \quad (4)$$

где μ_k – линейный коэффициент ослабления компонента с номером k .

Подставляя выражение (4) в (3), получим:

$$I_i = \frac{I_0 Q \cdot S}{2} \cdot f_i / \sum_{k=1}^N \mu_k f_k. \quad (5)$$

Зная трехкомпонентный состав порошковой смеси, найдем объемную долю пироуглерода:

$$f_{PC} = 1 - f_{fc} - f_{km}, \quad (6)$$

где f_{fc}, f_{km} – объемная доля углеродных волокон и матрицы.

Рассчитаем интенсивность дифракционной линии ПУ из формулы (5) с учетом выражения (6):

$$I_{(002)}^{PC} = \frac{I_0 Q \cdot S}{2} \cdot \frac{f_{PC}}{\mu_{PC}(1 - f_{fc} - f_{km}) + \mu_{km} \cdot f_{fc} + \mu_{KC} \cdot f_{km}}. \quad (7)$$

Упрощая выражение (7), получим:

$$I_{(002)}^{PC} = Z \cdot f_{PC}, \quad (8)$$

где $Z = \frac{f_{PC}}{\mu_{PC}(1 - f_{fc} - f_{km}) + \mu_{km} \cdot f_{fc} + \mu_{KC} \cdot f_{km}}$

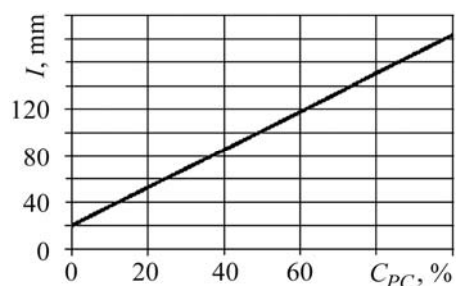
Следовательно, интенсивность отражения пиролитического углерода в трехкомпонентной смеси линейно зависит от содержания ПУ.

Рентгеноструктурные параметры (межплоскостное расстояние d_{002} , диаметр L_a и высота L_c кристаллита), а также интенсивность отражения определяли с помощью дифрактометра ДРОН-2у в CuK_α -излучении. Длина волны излучения $\lambda \approx 1,54 \text{ \AA}$. В табл. 1 представлены рентгеноструктурные параметры ПУ, углеродных волокон ВМН-4, коксового остатка связующего на основе смолы СФ-010 и их комбинаций. Образцы из порошковой смеси формовали в виде таблеток диаметром 15 мм и высотой 6 мм. В качестве связки использовали 5%-ый спиртовой раствор клея БФ-2.

Выявили (табл. 1), что максимальной интенсивностью отражения обладает ПУ, структура которого кристаллическая и приближается к структуре натурального графита. Интенсивность отражения частично кристаллических углеродных волокон ВМН-4 в 5,7 раз меньше, чем ПУ, а коксового остатка связующего на основе смолы СФ-010 почти в 2 раза ниже, нежели волокон ВМН-4. Этот факт объясняют отсутствием кристаллической фазы в карбонизованном связующем. По данным табл. 1 построили зависимость максимальной условной интенсивности отражения в трехкомпонентной смеси от объемного содержания ПУ (рис. 1).

Таблица 1. Рентгеноструктурные параметры смесей углеродных материалов (углеродных волокон, карбонизованной матрицы и ПУ)

Состав смеси, %			d_{002}	L	Интенсивность отражения I , mm
ВМН-4	СФ-010	ПУ	Å		
100	–	–	3,4707	32	32
–	100	–	3,4308	28	15
–	–	100	3,4356	143	182
15	85	–	3,4270	31,7	17
30	70	–	3,4313	32,2	19
40	60	–	3,4319	31,9	21
60	40	–	3,4443	32,0	22
70	30	–	3,4531	32,3	25
95	5	–	3,4631	33,6	29
98	–	2	3,4356	157,6	32
95	–	5	3,4356	168,1	37
90	–	10	3,4313	137,9	45
80	–	20	3,4310	148,9	61
50	–	50	3,4356	161,1	107
10	–	90	3,4356	173,2	166
–	98	2	3,4313	161,1	18
–	90	10	3,4356	175,8	31
–	80	20	3,4310	148,9	48
–	50	50	3,4313	161,1	98
–	10	90	3,4313	137,9	165
50	40	10	3,4310	133,0	39
75	12,5	12,5	3,4310	143,0	46
60	20	20	3,4310	133,0	61
50	25	25	3,4310	138,0	64



Зависимость максимальной интенсивности отражения от содержания ПУ в смесях ВМН-4, СФ-010 и пироуглерода.

Dependence of maximum intensity of reflection on pyrocarbon (PC) percentage in three-component compounds ВМН-4, СФ-010 and PC.

Моделирование процесса осаждения ПУ в плоском реакторе. Использовали плоский реактор шириной b_R и длиной L . В центре, между боковыми его стенками, располагали плоскую пластину карбонизованного углепластика шириной b_p и толщиной $2h$. Реакционный газ (пропан) равномерно обтекает пластину с обеих сторон, диффундирует из центра потока на поверхности стенок реактора и пластины. Стенки реактора и пластина нагреты до постоянной температуры T , при которой пропан разлагается с отложением твердого осадка – пиролитического углерода:



Константу скорости разложения пропана k в уравнении (9) задавали в виде соотношения Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E/(R \cdot T)) ,$$

где E – энергия активации процесса; k_0 – предэкспонента; R – газовая постоянная.

Распределение пор в карбонизованном углепластике иллюстрирует порограмма, в которой выделено четыре характерные группы пор [11]:

– первая распределена в диапазоне размеров эффективных радиусов от 0,001 до 0,03 μm ; вторая от 0,03 до 2,50 μm ; третья от 2,50 до 10,0 μm ; четвертая от 10 до 200 μm . Доля пор первой группы составляет 38%, второй – 32%, третьей – 19% и четвертой – 11%.

Дифференциальное уравнение переноса реакционного газа по длине плоского реактора с учетом его разложения можно записать так [8]:

$$\frac{d(C \cdot U)}{dx} = -k \cdot \beta \cdot C \cdot \left[\frac{b_R}{\beta + k} + \frac{b_p}{\beta + k \cdot (1 - q_p) + q_p \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i} \right] , \quad (10)$$

где U – скорость потока газа по длине реактора; x – координата, направленная по длине реактора от точки входа реакционного газа в реактор; q_p – пористость поверхности пластины; β – константа скорости диффузии; $\Omega_i = r_i^2 \cdot D_i \cdot k \cdot p_i \times$

$\times \left[\frac{\exp(-2z_i \cdot h) - \exp(2z_i \cdot h)}{2 + \exp(2z_i \cdot h) + \exp(-2z_i \cdot h)} \right]$; r_i, p_i – средний эффективный радиус и относительная доля i -ой характерной группы пористой структуры карбонизованного углепластика; N – количество характерных групп пор.

Из уравнения (9) следует:

$$C_{C_3H_8} = C_{\text{ent}}^{C_3H_8} \cdot (1 - \alpha) ; \quad C_{H_2} = C_{\text{ent}}^{C_3H_8} \cdot 4\alpha ; \quad U = U_{\text{ent}} \cdot (1 + 3\alpha) , \quad (11)$$

где $C_{\text{ent}}^{C_3H_8}$ – концентрация пропана на входе в реактор; U_{ent} – скорость подачи реакционного газа в реактор; α – удельная степень разложения пропана по длине реактора.

С учетом соотношений (11) уравнение (10) примет вид

$$\frac{2(1 - 3\alpha)}{1 - \alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dx} + \gamma = 0 , \quad (12)$$

где

$$\gamma = \frac{k \cdot \beta}{U_{\text{ent}}} \cdot \left[\frac{b_R}{\beta + k} + \frac{b_p}{\beta + k \cdot (1 - q_p) + q_p \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i} \right] .$$

Уравнение (12) задает удельную степень разложения пропана по длине реактора и учитывает процессы осаждения ПУ на его стенках и в пористой структуре пластины карбонизованного углепластика. Разделяя в формуле (12) переменные и интегрируя левую часть от 0 до α , а правую – от 0 до x , с учетом малой удельной степени разложения C_3H_8 , получим:

$$\alpha(x) = 0,5 \left[(1 + 2\gamma \cdot x)^{0,5} + 1 \right] . \quad (13)$$

В уравнении (10) константа скорости диффузии β неизвестна. Для ее определения необходима специальная методика. Опытным путем можно найти скорости входа U_{ent} и выхода U_{ex} реакционных газов, а также предельную степень разложения пропана на выходе из реактора:

$$\alpha(L) = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{U_{\text{ex}}}{U_{\text{ent}}} - 1 \right). \quad (14)$$

Подставляя соотношение (14) в уравнение (13) для $x = L$ и учитывая переменные, входящие в уравнение (12), получим:

$$\beta = Q + (Q^2 - G)^{0,5}, \quad (15)$$

где $Q = -\frac{F \cdot (b_R - Z) + k \cdot (b_p - Z)}{2 \cdot (b_R + b_p - Z)}$; $F = k \cdot (1 - q_p) + q_p \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i$;

$$G = -\frac{Z \cdot k \cdot F}{b_R + b_p - Z}; \quad Z = \frac{2}{9L} (U_{\text{ex}}^2 / U_{\text{ent}} - 10 \cdot U_{\text{ex}} + 8 \cdot U_{\text{ent}}).$$

Константа скорости гетерогенного разложения пропана на нагретых поверхностях известна [7]. Из формулы (15) можно рассчитать константу скорости его диффузии от ядра реактора к поверхности разложения.

По разработанной методике расчета распределения концентрации реакционного газа по длине плоского реактора, принимая во внимание его доставку к нагретым поверхностям, диффузию в пористую структуру уплотняемых композиционных материалов и разложение с осаждением пиролитического углерода, можно оценить распределение ПУ по толщине стенки в процессе пироуплотнения.

Таблица 2. Структурные параметры карбонизованных и пироуплотненных углепластиков

№ образца	Параметры карбонизованных УКМ			Режим ПУ		пористость после ПУ, %	Рентгеноструктурные параметры, Å			I, mm	C _{PC} , %
	плотность	содержание связующего	пористость	T, °C	τ, h		№ слоя	L _a	d ₀₀₂		
1	1,05	32,1	34,8	980 ± 15	350	7,9	1	80,6	3,4796	54	21 / 20
							2	78,0	3,4663	45	18 / 17
							4	71,0	3,4796	42	16 / 14
2	1,11	44,0	32,5	950 ± 15	200	13,5	1	66,8	3,4796	50	19 / 18
							3	75,7	3,4663	45	18 / 16
							5	63,1	3,4930	40	15 / 15
3	1,14	40,5	27,2	1000 ± 15	200	12,5	1	56,0	3,4930	48	19 / 20
							4	74,0	3,4930	42	16 / 17
							6	53,0	3,4663	40	15 / 12
4	1,09	44,6	30,5	1025 ± 15	200	13,3	1	54,7	3,4796	50	19 / 21
							4	90,0	3,4663	48	18 / 18
							6	58,0	3,4663	39	14 / 13
5	1,13	34,9	29,2	1050 ± 15	200	11,1	1	70,5	3,4580	55	22 / 24
							4	66,6	3,4796	48	19 / 18
							6	72,0	3,4796	41	15 / 13

Примечание: в числителе – опытное; в знаменателе – расчетное.

Для оценки разработанных методик послойно определяли содержание ПУ. Для этого из образцов пироуплотненных карбонизованных углепластиков отбирали навески от каждого слоя, начиная с поверхности и заканчивая серединой. Далее навески растирали до микропорошка с размерами частиц не более 0,05 мм. На установке ДРОН-2у определяли максимальную интенсивность отражения рентгеновских лучей от плоскости (002) (табл. 2). Выявили, что при температуре 980°C и длительности процесса 350 h пористость не более 7,9%. По тарировочному графику (см. рисунок) определили содержание ПУ в каждом слое уплотненного карбонизованного углепластика: в первом от поверхности – от 19 до 22 %, а в центральных слоях стенки – от 14 до 16% (табл. 2). Максимальные абсолютные рассчитанные значения содержания ПУ отличаются от экспериментальных от –3% до +2%.

ВЫВОДЫ

Разработана модель низкотемпературного уплотнения пористой структуры карбонизованного углепластика ПУ в плоском термохимическом реакторе в среде паров сжиженного пропана. Учтено реальное распределение пор по их радиусам. Предложена методика экспериментального определения распределения ПУ по толщине стенки уплотненных карбонизованных углепластиков. Погрешность расчетов по разработанной методике составляет 5%.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано модель низкотемпературного ущільнення пористої структури карбонізованого вуглепластика в проточному плоскому реакторі та розроблено методику визначення розподілу піровуглецю по товщині стінки ущільненого вуглепластика.

SUMMARY. The method of low-temperature packing of a porous structure of carbonized coal plastic in a flow reactor is proposed. The method of calculation of the pyrocarbon precipitation along the thickness of a close-settled carbon composition material wall is developed.

1. *Гурин В. А., Гурин И. В., Фурсов С. Г.* Исследование газофазного уплотнения пироуглеродом пористых сред методом радиально движущейся зоны пиролиза // Вопросы атомной науки и техники. – 1999. – Вып. 4 (76). – С. 32–45.
2. *Колесников С. А., Костиков В. И., Васильева А. М.* Уплотнение углеродных заготовок путем пиролиза газа в промышленных печах // Химия твердого топлива. – 1991. – № 6. – С. 114–122.
3. *Гурин В. А., Зеленский В. Ф.* Газофазные методы получения углеродных материалов // Вопросы атомной науки и техники. – 1999. – Вып. 4 (76). – С. 13–31.
4. *Теснер П. А.* Образование углерода из углеводов газовой среды. – М.: Химия, 1972. – 136 с.
5. *Математические модели процессов температурной обработки и уплотнения в производстве углеродных композиционных материалов / В. А. Скачков, В. Д. Карпенко, В. И. Иванов, Е. В. Скачков // Вопросы атомной науки и техники. – 1999. – Вып. 4 (76). – С. 3–12.*
6. *Бородин Л. М., Теснер П. А.* Кинетика образования пироуглерода из ацетилена // Химия твердого топлива. – 1983. – № 4. – С. 157–161.
7. *Скачков В. А., Шаповалов Р. А., Иванов В. И.* Определение кинетических параметров процесса осаждения пиролитического углерода // Металлургия. – Запорожье: ЗГИА, 2000. – Вып. 3. – С. 52–55.
8. *Моделирование процесса уплотнения углерод – углеродных композитов пироуглеродом в плоском реакторе / В. А. Скачков, В. И. Иванов, В. П. Грицай, С. В. Болук // В мире науч. открытий. – 2010. – № 4 (10). – Ч. 10. – С. 147–151.*
9. *Горелик С. С., Расторгуев Л. Н.* Рентгенографический и электроннографический анализ металлов. – М.: Металлургиздат, 1963. – 282 с.
10. *Порай-Комиц М. А.* Практический курс рентгеноструктурного анализа. – М.: МГУ, 1960. – 2. – 196 с.
11. *Бережна О. Р.* Селективне карбідотворення при силіціюванні вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів металургійного призначення: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Луцьк: ЛНТУ, 2012. – 20 с.

Получено 04.11.2013