

**МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ  
ОСАДЖЕННЯ БОРУ НА ПОВЕРХНІ  
ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН**

**В. О. Скачков**, канд. техн. наук, доцент;

**В. І. Іванов**, ст. викладач;

**Т. М. Нестеренко**, канд. техн. наук, доцент;

**А. Л. Іващенко**, аспірант,

Запорізька державна інженерна академія, м. Запоріжжя, Україна

*Запропоновано методику визначення константи швидкості розкладання диборану та товщини дифузійного шару в проточному термохімічному реакторі ізобарного типу за умов осадження твердого осаду у вигляді кристалічного бору на поверхні вуглецевих волокон.*

*Представлена методика определения константы скорости разложения диборана и толщины диффузионного слоя в проточном термохимическом реакторе изобарного типа в условиях осаждения твердого осадка в виде кристаллического бора на поверхности углеродных волокон.*

Перспективним напрямом сучасного матеріалознавства є створення термостійких високоміцних композитів із низькою питомою вагою, зокрема боровуглецевих композитів на основі вуглецевих волокон і борної матриці.

Для створення безпористої борної матриці застосовують метод осадження з рухомою зоною розкладання диборану (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) щодо товщини вуглецевого каркаса, що базується на створенні заданого градієнта температури за об'ємом каркаса [1].

Практична реалізація процесу одержання боровуглецевих композитів потребує знання раціональних технологічних параметрів: температури та концентрації диборану, а також швидкості його надходження до реактора розкладання.

**Завданням роботи** є розроблення методики визначення константи швидкості хімічної реакції та товщини дифузійного шару під час осадження бору на поверхні вуглецевих волокон у проточному реакторі ізотермічного типу.

У реакторах цього типу реалізується конвективно-дифузійне перенесення маси компонентів реакційного середовища.

Рівняння перенесення реагуючих компонентів за умов хімічного перетворення для поточного середовища подють у вигляді

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

де  $\rho_i$  – парціальна щільність  $i$ -го реагуючого компонента середовища;

$\vec{q}_{\text{диф},i}$  – вектор питомого потоку дифузійного перенесення маси  $i$ -го

компонента;  $\vec{q}_{\text{диф},i} = -D_{iN} \cdot \nabla \rho_i$ ,  $D_{iN}$  – коефіцієнт дифузії  $i$ -го компонента

в газовому середовищі з  $N$  компонентів, м<sup>2</sup>/с;  $\vec{q}_{\text{конв},i}$  – вектор питомого

конвективного перенесення  $i$ -го компонента,  $q_{\text{хім},i}$  – питома об'ємна

продуктивність процесу хімічного перетворення;  $\tau$  – час процесу.

Для зручності розглядання рівняння (1) записують через молярні концентрації та вважають, що об'ємні реакції є відсутніми:

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

де  $C_i \sqrt{b^2 - 4ac}$  – концентрація  $i$ -го компонента в об'ємі реакційного середовища;  $\bar{U}$  – швидкість потоку газового середовища.

З метою спрощення рівняння (2) вводять такі припущення:

- розглядають стаціонарний ізотермічний режим роботи вісесиметричного реактора циліндрової форми;
- швидкість потоку газового середовища спрямована уздовж осі реактора, а швидкість дифузії газів уздовж осі є малою;
- усі гомогенні та гетерогенні реакції відповідають першому порядку;
- реактор вважають ізобарним, що дозволяє спростити моделювання даного процесу [3].

З урахуванням наведених припущень рівняння (2) можна записати так:

$$\frac{d(U \cdot C_i)}{dz} + k_i^g \cdot \frac{\beta_i \cdot C_i}{S_{num} \cdot k_i^g + \beta_i} = 0, \quad (3)$$

де  $U$  – швидкість потоку диборану на осі реактора;  $z$  – координатна вісь, спрямована уздовж осі реактора;  $k_i^g$  – константа швидкості гетерогенної реакції;  $S_{num}$  – питома площа реакційної поверхні;  $\beta_i$  – константа швидкості дифузії  $\beta_i = D_{iN} / \delta$ ;  $\delta$  – товщина дифузійного шару.

Початкові умови для рівняння (3) описують розподіл концентрації компонентів реакційного середовища за об'ємом реактора на початковий момент часу. Граничні умови визначають умови хімічної взаємодії на межі сполучення компонентів реакційного середовища та нагрітих поверхонь, її газопроникність й активність.

Щільність потоку компонентів газового середовища  $J_k^i$  на реакційну поверхню записують як

$$J_k^i = D_{iN} \cdot \left. \frac{\partial C_i}{\partial \Pi} \right|_{\Gamma} = q_{z.xim.p}^i, \quad (4)$$

де  $q_{z.xim.p}^i$  – швидкість гетерогенної хімічної реакції;  $\Gamma$ ,  $\Pi$  – межа та нормаль реакційної поверхні відповідно.

Якщо швидкість реакції задають першим порядком, то отримують співвідношення

$$q_{z.xim.p}^i = k_i^g \cdot C_0^i \cdot S_{num}, \quad (5)$$

де  $C_0^i$  – концентрація  $i$ -го компонента газового середовища на поверхні.

Очевидно, що концентрація реакційного середовища (диборану) біля поверхні змінюватиметься доти, доки швидкість дифузії з об'єму реактора та швидкість дифузії на реакційну поверхню відрізнятимуться одна від одної. За часом біля реакційної поверхні встановиться стаціонарна концентрація реакційного середовища. Якщо прийняти закон змінювання концентрації компонентів газового середовища від

центра реактора до реакційної поверхні лінійним, то градієнт даної концентрації визначатиметься рівнянням [4]:

$$\frac{dC}{d\Pi} = \frac{C_i - C_0}{\delta}. \quad (6)$$

Після підставлення формул (5) і (6) у рівняння (4) отримують співвідношення між концентраціями реакційного середовища у потоці та на питомій реакційній поверхні реактора:

$$D_{iN} \cdot \frac{(C_i - C_0^i)}{\delta} = S_{num} \cdot k_i^2 \cdot C_0^i. \quad (7)$$

Звідки

$$C_0^i = \frac{\beta_i \cdot C_i}{S_{num} \cdot k_i^2 + \beta_i}. \quad (8)$$

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



Під час проходження реакції розкладання диборану (в інтервалі температур 500 -700 °С) його концентрація щодо довжини реактора зменшуватиметься. Вводячи ступінь розкладання диборану  $\alpha$ , можна записати

$$C^{H_2} = 3\alpha \cdot C_{ex}^{B_2H_6}; \quad (10)$$

$$C^{B_2H_6} = C_{ex}^{B_2H_6} \cdot (1 - 4\alpha); \quad (11)$$

$$U = U_{ex} \cdot (1 + 2\alpha), \quad (12)$$

де  $C_{ex}^{B_2H_6}$ ,  $U_{ex}$  – концентрація диборану та швидкість його потоку на вході до реактора відповідно.

Ураховуючи співвідношення (10)–(12), рівняння (3) можна подати у вигляді

$$\left( \frac{2 + 16\alpha}{1 - 4\alpha} \right) \cdot \frac{d\alpha}{dz} + \frac{\Omega}{\theta + \beta} = 0; \quad (13)$$

де

$$\Omega = \frac{k_{B_2H_6}^2 \cdot \beta}{U_{ex}}, \quad \theta = S_{num} \cdot k_{B_2H_6}^2.$$

Для рівняння (13) граничну умову задають як

$$\alpha|_{z=0} = 0. \quad (14)$$

Тоді вирішення цього рівняння має вигляд

$$4\alpha - 1,5 \ln(1 - 4\alpha) = \frac{\Omega \cdot z}{\theta + \beta}. \quad (15)$$

Розвиваючи логарифм  $\ln(1 - 4\alpha)$  у ряд Макларена та нехтуючи

членами другого порядку, отримують

$$\alpha = \frac{\Omega \cdot z}{10 \cdot (\theta + \beta)}. \quad (16)$$

З рівняння (12) випливає

$$\alpha|_{z=L} = 0,5 \left( \frac{U_{вих}}{U_{вх}} - 1 \right), \quad (17)$$

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

З рівності співвідношень (16) і (17) після нескладних перетворень можна одержати

$$k_{B_2H_6}^2 = \frac{5D_U \cdot \beta}{(\beta \cdot \alpha - 5D_U \cdot S)}, \quad (18)$$

де  $D_U = U_{вих} - U_{вх}$ .

Рівняння (18) задає значення константи швидкості розкладання диборану на поверхні вуглецевих волокон.

Заміряну швидкість осадження бору на поверхні вуглецевих волокон можна визначити як

$$W_L = \frac{\Delta m \cdot (z + \Delta z)}{\rho_B \cdot S_{num} \cdot \Delta z \cdot \tau}, \quad (19)$$

де  $W_L$  – лінійна швидкість розкладання диборану;  $\Delta m$  – маса осадженого бору на довжині  $\Delta z$ ;  $\rho_B$  – питома вага бору.

Розрахункове значення швидкості осадження бору обчислюють з використанням співвідношення

$$W_L = \frac{k_{B_2H_6}^2 \cdot \beta \cdot C_{вх}^{B_2H_6} \cdot [1 - \alpha(z)] \cdot S_{num}}{S \cdot k_{B_2H_6}^2 + \beta}. \quad (20)$$

Якщо праві частини співвідношень (19) і (20) дорівнюють одна одній, можна записати:

$$\beta = \frac{\Delta m}{\left[ C_{вх}^{B_2H_6} \cdot (1 - \alpha) \cdot \rho_B \cdot S_{num} \cdot \Delta z \cdot \tau \right] - \frac{\Delta m}{k_{B_2H_6}^2 \cdot S_{num}}}. \quad (21)$$

Співвідношення (21) задає значення швидкості дифузії реагуючого компонента газового середовища з об'єму реактора на реакційну поверхню. З урахуванням залежності  $\beta$  від коефіцієнта дифузії досить просто визначити товщину дифузійного шару.

На основі вирішення задачі перенесення газового середовища в ізотермічному проточному реакторі ізобарного типу з розкладанням диборану на нагрітій поверхні вуглецевих волокон запропоновано методику визначення констант швидкостей його розкладання та дифузії з об'єму реактора на поверхню вуглецевих волокон, а також товщини дифузійного шару.

## SUMMARY

### METHOD OF DETERMINATION FOR KINETIC PARAMETERS OF BORON PRECIPITATION ON CARBON FIBRES SURFACES

*Skachov V. A., Ivanov, V. I., Nesterenko T. N., Ivaschenko A. L.,  
Zaporozhye State Engineering Academy, Zaporozhye, Ukraine  
E-mail: [colourmet@zgia.zp.ua](mailto:colourmet@zgia.zp.ua)*

*There are offered the method for determination of speed constant for decomposition of boron hydride and thicknesses of diffusive layer in the running thermochemical reactor of isobar type at the conditions of precipitation of hard cover as the crystalline boron on the surface of carbon fibres.*

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. 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: НИЦ ХФТИ, 1999. – Вып. 4 (76). – С. 32-45
2. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций / Е. Т. Денисов. – М.: Высшая школа, 1988. – 392 с.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1967. – 491 с.

*Надійшла до редакції 15 травня 2012 р.*