

Методика определения кинетических параметров осаждения бора на поверхности углеродных волокон

В.А. СКАЧКОВ, В.П. ГРИЦАЙ, В.И. ИВАНОВ, А.Л. ИВАЩЕНКО

Запорожская государственная инженерная академия

Розроблено методику визначення константи швидкості розкладання диборану та товщини дифузійного шару у проточному термохімічному реакторі за умов осадження твердого осаду як кристалічного бору на поверхні вуглецевих волокон.

This is developed the method for determination of decomposition diborate speed constant and thicknesses of diffusive layer is in a running thermochemical reactor for the conditions of hard sediment besieging as the crystalline bor on the surface of carbon fibres.

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

Одним из перспективных направлений современного материаловедения является создание термостойких высокопрочных композиционных материалов с низким удельным весом. К числу таких материалов относятся бороуглеродные композиты на основе углеродных волокон и борной матрицы.

Борная матрица может быть получена осаждением бора из газовой фазы на основе хлоридов или гидридов бора. Температура разложения хлоридов бора находится в пределах 1100...1400° С, а необходимые характеристики бора реализуются только в узком интервале температур допустимой зоны разложения BCl₃. Для связывания освободившихся атомов хлора применяют водород, при этом имеет место проблема утилизации газообразного HCl.

Наиболее перспективным является получение борной матрицы разложением диборана, которое реализуется в температурном интервале 450...700° С и не сопровождается появлением дополнительных химически активных продуктов.

Для практической реализации процесса получения бороуглеродных композитов необходимо рассчитать точные значения технологических параметров: температуры, концентрации диборана и скорости его подачи в реактор.

Задачей настоящих исследований является разработка методики определения констант скоростей химической реакции и диффузии в процессе осаждения бора на поверхности углеродных волокон на основе описания физико-химических процессов, происходящих в изотермическом реакторе проточного типа.

Реактор для осаждения бора выполнен в виде кварцевого цилиндра радиусом R_1 , внутри которого коаксиально помещен кварцевый цилиндр радиусом R_2 . На боковой поверхности цилиндра меньшего диаметра равномерно уложены углеродные волокна, которые подвергаются нагреву нихромовым нагревателем, расположенным внутри данного цилиндра. На вход реактора подают гидрид бора, на выходе реактора получают непрореагированный диборан и продукты его полного и неполного разложения. Реактор является изобарным, что значительно упрощает моделирование процесса осаждения бора [1].

В реакторах данного типа реализуется конвективно-диффузионный перенос массы реагирующего газа.

Уравнение переноса вещества в условиях химического превращения в текущей среде представляют в виде [2]:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial \tau} + \text{div} \vec{q}_{\text{aëd},i} + \text{div} \vec{q}_{\text{ëiä},i} = q_{\text{öë},i}, \quad (1)$$

где ρ_i – парциальная плотность i -того реагирующего компонента среды; $q_{\text{öë},i}$ – удельная объемная производительность процесса химического превращения; $\vec{q}_{\text{aëd},i}$ – вектор удельного потока диффузионного переноса массы i -того компонента; $\vec{q}_{\text{ëiä},i}$ – вектор удельного конвективного переноса i -того компонента; τ – время процесса.

Удельная объемная производительность процессов химического превращения может быть представлена соотношениями вида:

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

где k_i – константа скорости химической реакции i -того компонента; n_i – порядок реакции по i -тому компоненту.

Вектор удельного переноса массы i -того компонента в случае диффузии и конвекции определяется соответственно соотношениями:

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

где D_{iN} – коэффициент диффузии i -того компонента в газовой среде с N компонентами, м²/с; \vec{U} – скорость потока газовой среды.

Для удобства рассмотрения уравнение (1) представляют через молярные концентрации и после подстановки соотношений (2) и (3) получают:

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

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

В случае, когда происходит химическое взаимодействие веществ и появляется необходимость исследования конвективно-диффузионного переноса каждого компонента, составляют систему, содержащую N уравнений типа (4), записанных для N концентраций.

Полагая, что объемные реакции отсутствуют, уравнение (4) можно записать как

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

Интегрирование уравнения (5) предполагает известными начальные и граничные условия процесса.

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

Плотность потока компонентов газовой среды на реакционную поверхность определяется соотношением:

$$j_k^i = D_{iN} \cdot \left. \frac{\partial C_i}{\partial \Pi} \right|_{\Lambda} = q_{\text{аодеи}}^i \cdot \delta, \quad (6)$$

где $q_{\text{аодеи}}^i$ – скорость гетерогенной химической реакции; Γ, Π – граница и нормаль реакционной поверхности соответственно.

Если скорость реакции задают первым порядком, то получают соотношение:

$$q_{\text{аодеи}}^i \cdot \delta = k_i^{\text{а}} \cdot C_0^i \cdot S_{\text{оа}}^i, \quad (7)$$

где $k_i^{\text{а}}$ – константа скорости гетерогенной реакции;

\tilde{N}_0^i – концентрация i -того компонента газовой среды на поверхности; $S_{\text{уд}}$ – удельная площадь реакционной поверхности.

Очевидно, что концентрация газового реагента у поверхности будет изменяться до тех пор, пока скорость диффузии из объема реактора и скорость на реак-

ционную поверхность будут отличаться друг от друга. С течением времени у реакционной поверхности установится стационарная концентрация реакционного газа, а скорость диффузии будет равна скорости стока. Если принять закон изменения концентрации от ядра реактора к реакционной поверхности линейным, то градиент концентрации будет определяться уравнением [2]:

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

где δ – толщина диффузионного слоя.

Подставляя выражения (7) и (8) в уравнение (6) получают соотношение между концентрацией газа в потоке и на удельной реакционной поверхности реактора:

$$D_{iN} \cdot \frac{(C_i - C_0^i)}{\delta} = S_{\text{оа}}^i \cdot k_i^{\text{а}} \cdot C_0^i \quad (9)$$

Откуда

$$C_0^i = \frac{\beta_i \cdot C_i}{S_{\text{оа}}^i \cdot k_i^{\text{а}} + \beta_i}, \quad (10)$$

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

С целью упрощения уравнения (5) вводят следующие допущения:

- рассматривают круговой цилиндрический реактор, для которого все функции, описывающие структуру газовых потоков, не зависят от окружной координаты;
- скорость газового потока направлена вдоль оси реактора, а скорость диффузии газов вдоль оси пренебрежимо мала;
- рассматривают только стационарный, установившийся и изотермический режим работы реактора;
- все гомогенные и гетерогенные реакции соответствуют первому порядку.

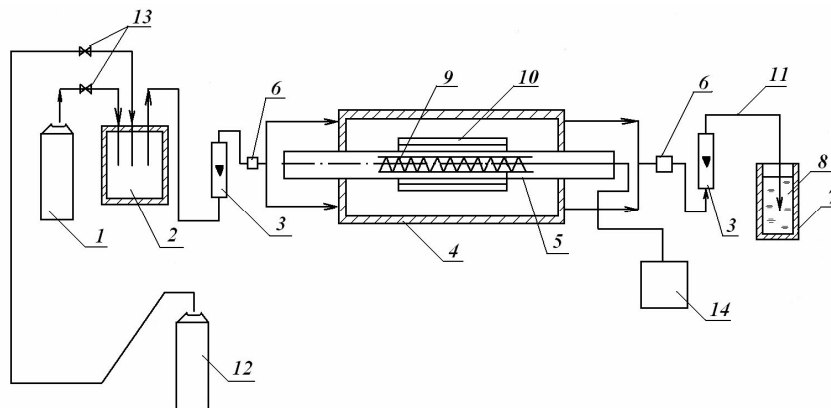


Рис. 1. Установка осаждения бора на углеродистых волокнах: 1 – баллон B_2H_6 ; 2 – расширитель; 3 – расходомер; 4 – корпус реактора; 5 – трубчатый каркас; 6 – датчик температуры; 7 – емкость нейтрализатора; 8 – нейтрализатор реакционных газов; 9 – нагреватель; 10 – углеродное волокно; 11 – газопровод; 12 – баллон с аргоном; 13 – вентили; 14 – регулятор температуры

В реакторе (рис. 1) реакционной поверхностью является площадь поверхности углеродного волокна и трубчатого каркаса, на котором закреплено волокно. Учитывая незначительную толщину уложенного углеродного волокна по направлению радиуса к каркасу и достаточно большие зазоры между отдельными волок-

нами, диффузионными процессами в объеме волокна с высокой степенью достоверности можно пренебречь.

Удельная поверхность углеродного волокна на единицу длины каркаса может быть записана как

$$S_{\text{оа}}^{\Lambda} = \frac{2m}{r \cdot \rho \cdot L}, \quad (11)$$

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

Удельную реакционную поверхность в реакторе определяют при помощи соотношения

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

где R – радиус трубчатого каркаса.

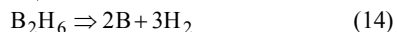
С учетом принятых допущений уравнение (5) можно записать:

$$\frac{d(U \cdot C_i)}{dz} + k_i^{\text{а}} \cdot \frac{\beta_i \cdot C_i}{S_{\text{оа}} \cdot k_i^{\text{а}} + \beta_i} = 0, \quad (13)$$

где U – скорость потока по оси реактора; z – координатная ось, направленная по оси реактора.

Дифференциальное уравнение (13) описывает перенос реакционного газа по реактору, представленному на рис. 1.

На реакционной поверхности реализуется процесс осаждения твердого осадка в виде поликристаллического бора по реакции:



Процесс разложения диборана (14) происходит в интервале температур 500...700° С с появлением другого газообразного продукта – водорода.

В результате реакции (14) концентрация диборана по длине реактора будет уменьшаться в результате его разложения и разбавления водородом.

Вводя степень разложения диборана, с учетом (14), можно записать

$$\begin{aligned} C^{\text{H}_2} &= 3\alpha \cdot C_{\text{оа}}^{\text{B}_2\text{H}_6}; \\ C^{\text{B}_2\text{H}_6} &= C_{\text{оа}}^{\text{B}_2\text{H}_6} \cdot (1 - 4\alpha); \\ U &= U_{\text{оа}} \cdot (1 + 2\alpha), \end{aligned} \quad (15)$$

где $C_{\text{оа}}^{\text{B}_2\text{H}_6}$ – концентрация диборана на входе в реактор; $U_{\text{оа}}$ – скорость газового потока на входе в реактор; α – степень разложения диборана.

Учитывая соотношения (15) уравнение (13) можно переписать как

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

где

$$\Omega = \frac{k_{\text{B}_2\text{H}_6}^{\text{а}} \cdot \beta}{U_{\text{оа}}}; \quad \theta = S_{\text{оа}} \cdot k_{\text{B}_2\text{H}_6}^{\text{а}}.$$

Для уравнения (16) граничное условие задается в виде

$$\alpha|_{z=0} = 0. \quad (17)$$

Решение уравнения (16) при условии (17) записывается в виде

$$4\alpha - 1,5 \ln(1 - 4\alpha) = \frac{\Omega \cdot z}{\theta + \beta}. \quad (18)$$

Степень разложения диборана в условиях эксперимента на установке (см. рис. 1) является величиной достаточно малой. Тогда, раскладывая логарифм в со-

отношении (18) в ряд Макларена и пренебрегая членами второго порядка малости, получают

$$\alpha = \frac{\Omega \cdot z}{10(\theta + \beta)}. \quad (19)$$

Из третьего уравнения соотношения (15) следует

$$\alpha|_{z=L} = \frac{1}{2} \left(\frac{U_{\text{оа}}}{U_{\text{оа}}} - 1 \right), \quad (20)$$

где $U_{\text{оа}}$ – скорость реакционных газов на выходе из реактора.

Из равенства соотношения (19), записанного для $z = L$, и соотношения (20) после несложных преобразований можно записать

$$k_{\text{B}_2\text{H}_6}^{\text{а}} = \frac{5D_U \cdot \beta}{(\beta \cdot \alpha - 5D_U \cdot S_{\text{оа}})}, \quad (21)$$

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

Уравнение (21) задает значение константы скорости разложения диборана на поверхности углеродных волокон, закрепленных на трубчатом каркасе.

Измеренная скорость осаждения бора на поверхности углеродных волокон определится как

$$W_{\text{е}} = \frac{\Delta m \cdot (z + \Delta z)}{\rho_{\text{в}} \cdot S_{\text{оа}} \cdot \Delta z \cdot \tau}, \quad (21)$$

где $W_{\text{л}}$ – линейная скорость разложения бора; Δm – масса осажденного бора на длине Δz в точке z ; $\rho_{\text{в}}$ – удельный вес бора.

Вычисленная скорость осаждения бора определятся выражением

$$W_{\text{л}} = \frac{k_{\text{B}_2\text{H}_6}^{\text{г}} \cdot \beta \cdot C_{\text{вх}}^{\text{B}_2\text{H}_6} \cdot [1 - \alpha(z)] \cdot S_{\text{уд}}}{S_{\text{уд}} \cdot k_{\text{B}_2\text{H}_6}^{\text{г}} + \beta} \quad (23)$$

Из равенства правых частей соотношений (22) и (23) следует

$$\beta = \frac{\Delta m}{[C_{\text{вх}}^{\text{B}_2\text{H}_6} \cdot (1 - \alpha) \cdot \rho_{\text{в}} \cdot S_{\text{уд}} \cdot \Delta z \cdot \tau] - \frac{\Delta m}{k_{\text{B}_2\text{H}_6} \cdot S_{\text{уд}}}} \quad (24)$$

Соотношение (24) задает значение скорости диффузии из объема реактора на реакционную поверхность. С учетом зависимости β от коэффициента диффузии достаточно просто определить толщину диффузионного слоя.

Выводы

На основе решения задачи переноса газовой среды в круговом проточном реакторе с разложением диборана на нагретой поверхности углеродных волокон построена методика определения констант скоростей его разложения и диффузии из объема реактора на поверхность углеродных волокон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. - М.: Высшая школа, 1988. - 392 с.
2. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. - М.: Наука, 1967. - 491 с.

пост. 15.01.08.