

Література

1. Цыплаков, О.Г. Научные основы технологии композиционно-волоконистых материалов. Ч.1 / Цыплаков О.Г. — Пермь, 1974. — 317с.
2. Колосов, О.Є. Математичне моделювання базових процесів виготовлення полімерних композиційних матеріалів із застосуванням ультразвукової модифікації/ Колосов О.Є., Сівецький В.І., Панов Є.М., Мікульонюк І.О. та ін. - К.: ВД «Едельвейс», 2012. - 268 с.
3. Плоткин Л. Г. Технология и оборудование пропитки бумаги полимерами / Л. Г. Плоткин, Г. В. Шалун — М.: Лесная промышленность, 1985. — 119 с.
4. Коновалов В. И. Пропиточно-сушильное и клеепромазочное оборудование / Коновалов В. И. — М.: Химия, 1989. — 224 с.
5. L. Ye. Composite technologies for 2020/ L. Ye, Y-W. Mai , Z. Su // Proceedings of the fourth Asian-Australasian conference on composite materials ACCM 4. - June, 2004. - University of Sydney, Australia. — 1120 p.
6. Jana, D. Sample Preparation Techniques in Petrographic Examinations of Construction Materials / D. Jana // A State-of-the-art Review: Proceedings of the 28th Conference on Cement microscopy, Courtesy of the International Cement Microscopy Association (ICMA). — Denver, Colorado, 2006. — P.P. 23—70.
7. Pat. # 7235149 US, IPC B32B5/12; D04H/00. Process and equipment for manufacture of advanced composite structures / Taggart David (US). — № US2005236093; fill. 26.04.2005; publ. 27.10.2005.
8. Pat. # 2008001705 WO, IPC C08J5/24; C08L53/02; C08L63/02; C08J5/24; C08L53/00; C08L63/00. Epoxy resin composition, prepreg, and fiber-reinforced composite material / Sakata Hiroaki [JP]; Tomioka Nobuyuki [JP]; Honda Shiro [JP]. — №PCT/JP2007/062665; fill. 25.06.2007; publ. 03.01.2008.
9. Pat. # 2008090614 WO, IPC H05K1/03; B32B15/08; C08J5/24. Prepreg, printed wiring board, multilayer circuit board and process for manufacturing printed wiring board / Fukuhara Yasuo [JP]; Watanabe Tomoaki [JP]. — №WO2007JP51166 20070125; fill.25.01.2007; publ. — 31.07.2008.
10. Pat. # 2008087890, IPC C08G59/62; B32B15/08; B32B15/092; H05K3/46; C08G59/00; B32B15/08; H05K3/46. Thermosetting resin composition / Taiyo Ink Mfg Co Ltd [JP]; Murata Katsuto, Nakai Koshin, Hayashi Makoto [JP]. — № WO2008JP50218 20080110; fill. 15.01.2007; publ. 24.07.2008.

Одержання високощільних вуглець-вуглецевих композитів передбачає заповнення пористої структури карбонізованих матеріалів піровуглецем, що осаджують із газової фази під час піролізу вуглеводнів. Практична реалізація процесів ущільнення зазначених композитів можлива як ізотермічним, так і неізотермічним методами, за умов статичного та пульсуючого тиску, а також як з вимушеною конвекцією, так і за її відсутності

Ключові слова: вуглець-вуглецевий композит, термохімічний реактор, газозфазове ущільнення, піровуглець, процеси ущільнення

Получение высокоплотных углерод-углеродных композитов предусматривает заполнение пористой структуры карбонизованных материалов пироуглеродом, осаждаемым из газовой фазы при пиролизе углеводородов. Практическая реализация процессов уплотнения указанных композитов возможна как изотермическим, так и неизотермическим методами, в условиях статического и пульсирующего давления, а также как с вынужденной конвекцией, так и при ее отсутствии

Ключевые слова: углерод-углеродный композит, термохимический реактор, газозфазное уплотнение, пироуглерод, процессы уплотнения

УДК 621.365.22:536.24

ПРО МОДЕЛЮВАННЯ ГАЗОФАЗОВОГО УЩІЛЬНЕННЯ ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИТИВ

В. О. Скачков

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: colourmet@zgia.zp.ua

В. І. Іванов

Старший науковий співробітник**

E-mail: colourmet@zgia.zp.ua

С. А. Воденніков

Доктор технічних наук, професор,

завідувач кафедри**

E-mail: mf@zgia.zp.ua

Ю. В. Мосейко

Кандидат педагогічних наук, доцент**

E-mail: colourmet@zgia.zp.ua

*Кафедра металургії кольорових металів

**Кафедра металургії чорних металів

Запорізька державна інженерна академія
пр. Леніна, 226, м. Запоріжжя, Україна, 69006

1. Вступ

Технологія одержання значно щільних вуглець-вуглецевих композитів припускає заповнення поруватої структури карбонізованих матеріалів піровуглецем, якого осаджують із газової фази, під час розкладання вуглеводнів.

Процес ущільнення реалізують у термохімічному реакторі проточного типу. Як результат проходження гомогенних процесів утворюється комплекс граничних і неграничних вуглеводнів та декілька радикалів [1-4]. Вихідний вуглеводень і продукти гомогенних процесів дифундують до поруватої структури карбонізованих матеріалів і, розкладаючись на нагрітих стінках пор, утворюють твердий осад – піровуглець [5].

У роботі [6-8] розглядають процес утворення піровуглецю з урахуванням сукупності гомогенних процесів. Проте оцінку впливу поруватості нагрітих поверхонь у даних роботах не наведено.

2. Постановка завдання

Практична реалізація процесів ущільнення поруватих вуглець-вуглецевих композитів можлива як ізотермічним, так і неізотермічним методами за умов статичного та пульсуючого тиску, як із вимушеною конвекцією, так і за її відсутності. У зв'язку з цим ставиться задача зіставлення можливих методів ущільнення із застосуванням математичного моделювання осадження піровуглецю у просторі пор.

3. Основна частина досліджень

Порувату структуру вуглець-вуглецевого композита подають прямолінійною циліндричною порою з ефективним радіусом r , розташованою перпендикулярно до його поверхні.

Порядок реакції осадження піровуглецю за вихідним вуглеводнем суттєво відрізняється від першого порядку [5, 9], проте за кожним індивідуальним продуктом гомогенних процесів порядок утворення піровуглецю з високим ступенем ймовірності є першим.

Припускаючи сталість концентрації та швидкості течії реагуючих вуглеводнів у поперечному перерізі пори, відсутність гомогенних процесів у її обсязі, для першого порядку утворення піровуглецю загальне рівняння руху i -го вуглеводню за довжиною пори для модельного середовища можна подати як

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \ell} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial \ell} \right) - \frac{\partial}{\partial \ell} (W \cdot C_i) - \frac{2k_i \cdot C_i}{r}, \quad (1)$$

де C_i , D_i – концентрація та коефіцієнт дифузії i -го вуглеводню відповідно; τ – тривалість процесу; ℓ – координата за довжиною пори; W – швидкість конвективного подавання реакційного газу до пори; k_i – константа швидкості утворення піровуглецю з i -го вуглеводню.

Рівняння (1) припускає перенесення i -го вуглеводню довжиною пори за рахунок дифузії та змущеної конвекції з урахуванням його розкладання на поверхні пори й осадження піровуглецю.

Стаціонарний газотермічний процес ущільнення без змущеної конвекції реалізується у реакторі із зовнішнім нагріванням і постійною температурою за товщиною стінки виробу із карбонізованого вуглець-вуглецевого композита.

Для таких умов рівняння (1) можна записати

$$D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial \ell^2} = \frac{2k_i \cdot C_i}{r}. \quad (2)$$

Межові умови даного процесу

$$C_i|_{\ell=0} = C_i^0; \quad (3)$$

$$C_i|_{\ell=\infty} = 0. \quad (4)$$

Умова (3) припускає відповідність концентрації i -го вуглеводню в устя пори його концентрації у потоці вуглеводнів з обсягу реактора на стінку поруватого вуглець-вуглецевого композита [10]. Умова (4) вказує на відсутність концентрації активного газу наприкінці досить довгої пори.

Розв'язання рівняння (2) з межовими умовами (3)-(4) має вигляд:

$$C_i = C_i^0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{2k_i}{r \cdot D_i} \right)^{0.5} \cdot \ell \right]. \quad (5)$$

Співвідношення (5) описує розподіл реагуючого вуглеводню за довжиною пори з урахуванням його розкладання на її нагрітій поверхні.

Для стаціонарного ізотермічного процесу ущільнення зі змущеною конвекцією характерною умовою є змущений потік реагуючих вуглеводнів з постійною швидкістю W_i . Тоді рівняння (1) можна записати

$$D_i \frac{d^2 C_i}{d\ell^2} - W_i \frac{dC_i}{d\ell} - \frac{2k_i}{r} \cdot C_i = 0. \quad (6)$$

Розв'язання рівняння (6) з межовими умовами (3) і (4) подається співвідношенням

$$C_i = C_i^0 \cdot \exp \left[\frac{W_i}{2D_i} - \left(\frac{W_i \cdot 2r + 8k_i \cdot D_i}{4r \cdot D_i} \right)^{0.5} \right] \cdot \ell. \quad (7)$$

Під час реалізації стаціонарного неізотермічного процесу ущільнення температура збільшується від устя пори за її довжиною та для реакційного газу доступною є поверхня з меншою температурою. В цьому разі проникнення реакційного газу до пори здійснюється як із зростаючою швидкістю дифузії, так і зростаючою швидкістю його розкладання на поверхні пори.

Закон змінювання температури за довжиною пори можна подати у вигляді

$$T = T_H \cdot \exp(\alpha \cdot \ell), \quad (8)$$

де $\alpha = (\ell/L) \cdot \ln(T_H/T)$; L – довжина пори; T_H , T_L – температура в устя пори та на її довжині L відповідно.

Коефіцієнт дифузії i -го вуглеводню є величиною, що залежить від температури, тоді можна записати

$$D_i = D_i^H \cdot \left(\frac{T}{T_H} \right)^{1.5}, \quad (9)$$

де T – температура в точці пори з координатою ℓ ; D_i^H – коефіцієнт дифузії за температури T_H .

Підставляючи співвідношення (8) до рівняння (9), одержують

$$D_i = D_i^H \cdot \exp(1,5\alpha \cdot \ell). \quad (10)$$

Враховуючи умови стаціонарності, а також залежності (2), (8) і (10), з рівняння (1) одержують:

$$\frac{d^2 C_i}{d\ell^2} + \theta \frac{dC_i}{d\ell} - \frac{2k_0}{r \cdot D_i^H} \cdot \exp[K_i \cdot \exp(\alpha \cdot \ell) - \theta \cdot \ell] \cdot C_i = 0. \quad (11)$$

де $\theta = 1,5\alpha$; $K_i = -E_i / R \cdot T_H$; E_i – енергія активації; R – газова постійна.

Межові умови для рівняння (11) можна подати як

$$C_i|_{\ell=0} = C_i^0; \quad (12)$$

$$\left. \frac{dC_i}{d\ell} \right|_{\ell=0} \leq 0. \quad (13)$$

Знак «рівність» у рівнянні (13) відповідає наявності жорсткого неізотермічного режиму, коли швидкість хімічного процесу розкладання вуглеводню перевищує швидкість його дифузії, знак «нерівність» – наявності м'якого режиму, коли швидкість дифузії вуглеводню перевищує швидкість його розкладання.

Для стаціонарного неізотермічного процесу ущільнення зі змущеною конвекцією рівняння (1) з урахуванням умов (8)-(10) можна записати

$$\frac{d^2 C_i}{d\ell^2} + \left[\theta - \frac{W_i}{D_i^H} \cdot \exp(-\theta \cdot \ell) \right] \frac{dC_i}{d\ell} - \frac{2k_0}{r \cdot D_i^H} \cdot \exp[K_i \cdot \exp(\alpha \cdot \ell) - \theta \cdot \ell] = 0. \quad (14)$$

Межові умови для рівняння (14) мають вигляд співвідношень (12) і (13).

Розв'язання рівняння (14) має вигляд

$$C_i = C_i^0 \cdot [\sin \operatorname{artg}(\exp R)] \cdot \exp \times \left\langle \sin^2 [\operatorname{arctg}(\ell)] \cdot [1 - \exp(-2\theta \cdot \ell)] \right\rangle \times \times R - f_1(\ell) + R \cdot \exp(-2\theta \cdot \ell) \quad (15)$$

де

$$f_1(\ell) = (1 - 0,25\theta^2) \cdot \ell + z \cdot \exp(\alpha - \theta) \times \times \ell \cdot \left\langle \exp[k_i \cdot \exp(\alpha \cdot \ell)] - \exp k_i \right\rangle;$$

$$R = \frac{W^2}{8\theta \cdot (D_i^H)^2}; \quad z = \frac{2k_0}{\alpha \cdot r \cdot D_i^H}.$$

Рівняння (15) визначає розподіл концентрації вуглеводнів за довжиною пори для рівняння (11) у разі, коли $W = 0$.

Нестаціонарний процес із пульсуючим тиском за умов ізотерми характеризується рівномірним розподілом температури за товщиною вуглець-вуглецевого композита, якого ущільнюють, але вихідний реакційний газ подають за пульсуючим режимом.

Рівняння (1) для таких умов можна записати як

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial \ell^2} - \frac{2k_i \cdot C_i}{r}. \quad (16)$$

Межові умови для рівняння (16) мають вигляд

$$C_i(\tau)|_{\ell=0} = C_i^0 \cdot \cos(\omega \cdot \tau); \quad (17)$$

$$C_i(\tau)|_{\ell=\infty} = 0. \quad (18)$$

де $\omega = 2\pi / T$ – кругова частота; C_i^0 – амплітуда пульсацій; T – період коливань.

Розв'язання рівняння (16) з урахуванням межових умов (17) і (18) можна записати

$$C_i = C_i^0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{r \cdot \omega^2}{D_i} + \frac{2k_i}{r \cdot D_i} \right)^{0.5} \cdot \cos \phi \cdot \ell \right] \times \times \cos \left(\frac{\ell}{(r \cdot D_i)^{0.5}} \cdot \sin \phi \right) \cdot \cos \omega \tau, \quad (19)$$

$$\text{де } \phi = 0,5 \operatorname{arctg} \left(\frac{r \cdot \omega}{2k_i} \right).$$

Для нестаціонарного процесу ущільнення з пульсуючим тиском за умов неізотерми рівняння (1) з урахуванням співвідношень (2), (8) і (10) має вигляд:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \frac{d^2 C_i}{d\ell^2} + \theta \frac{dC_i}{d\ell} - \frac{2k_i}{r \cdot D_i} \cdot \exp[K_i \cdot \exp(\alpha \cdot \ell) - \theta \cdot \ell] \cdot C_i. \quad (20)$$

Межові умови для рівняння (20) подають як співвідношення (17) і (18).

Розподіл концентрації реагуючого газу за довжиною пори під час нестаціонарного режиму за умов (17) і (18) можна записати як

$$C_i = C_i^0 \cdot \sin [\operatorname{arctg} \exp(f_2)] \cdot \exp \times \times \left\langle [\sin^2(\operatorname{arctg} f_2)] \cdot (\gamma - 0,25\theta^2 - 1) \cdot \ell - z \cdot \exp[2(\alpha - \theta)] \right\rangle \times \times \ell \cdot \left[\exp < k_i \cdot \exp(\alpha \cdot \ell) > - \exp k_i \right] - \ell \cdot \cos(\omega \cdot \tau) \quad (21)$$

$$\text{де } f_2(\ell) = (1 + 0,25\theta^2 + \gamma) \cdot \ell - z \times \times \exp(\alpha - \theta) \cdot \ell \cdot \left\langle \exp [k_i \cdot \exp(\alpha \cdot \ell)] - \exp k_i \right\rangle;$$

$$\gamma = \omega \cdot j; \quad j = (-1)^{0.5}.$$

Нестаціонарний процес ущільнення з пульсуючим тиском за умов ізотерми зі змущеною конвекцією подають рівнянням

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \frac{d^2 C_i}{d\ell^2} + \left(\theta - \frac{W_i}{D_i} \cdot \exp(-\theta \cdot \ell) \right) \frac{dC_i}{d\ell} - \frac{2k_i}{r \cdot D_i} \cdot \exp[K_i \cdot \exp(\alpha \cdot \ell) - \theta \cdot \ell] \cdot C_i \quad (22)$$

із межовими умовами, які відповідають співвідношенням (17) і (18).

Розв'язання задачі (22) у разі, коли $W \gg D_i^H$, має вигляд

$$C_i = C_i^0 \cdot \exp(k_i) \cdot \exp \left[\frac{1}{W} \cdot \left(\frac{4k_0^2}{r^2 \cdot \beta^2} \cdot \exp \langle 2(\beta \cdot \ell + k_i) + \omega^2 \cdot \ell^2 \rangle \right)^{0.5} \right] \times \cos \operatorname{arctg} \left(\frac{\omega \cdot r \cdot \beta \cdot \ell}{2k_0} \cdot \exp(-k_i - \beta \cdot \ell) \right) \cdot \cos(\omega \cdot \tau), \quad (23)$$

де $\beta = \frac{k_i}{L} \cdot [\exp(\alpha \cdot L - 1)]$.

4. Висновки

Використання процесів ущільнення вуглець-вуглецевого композита з пульсуючим тиском не

супроводжується зниженням тривалості ущільнення та збільшенням обсягу піровуглецю, що осаджується у поруватій структурі.

Примусове подавання реакційного газу до поруватой структури зі швидкістю W за умов ізотермічності процесу збільшує кількість піровуглецю, що осаджується в об'ємі вуглець-вуглецевого композита, проте ефективність процесу обмежується заростанням устя пор.

За умов неізотермічного процесу примусове подавання реакційного газу зі швидкістю W збільшує швидкість осадження піровуглецю за довжиною пори й обумовлює зниження тривалості процесу ущільнення товстостінних виробів.

Для тонкостінних виробів з вуглець-вуглецевого композита з відкритим доступом реакційного газу до обох поверхонь ізотермічний процес практично відповідає неізотермічному процесу.

Література

1. Полторац, В. А. О едином цепном механизме термического распада углеводородов [Текст] / В. А. Полторац, В. В. Воеводский // Доклады АН СССР. – 1958. – Т. 91, № 3. – С. 589-591.
2. Теснер, П. А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы [Текст] / П. А. Теснер. – М. : Химия, 1972. – 136 с. – Библиогр. : с. 135-136.
3. Kirkhard, P. P. Carbon aircraft brakes a description [Text] / P. P. Kirkhard // 5th conference on Industrial Carbon and Graphite. – London : Industrial Cheraical Society, 1975. – Vol. 1. – P. 483.
4. Fitzer, E. Influence of process parameters on the mechanical properties of Carbon/Carbon composites with pitch as matrix precursors [Text] / E. Fitzer, W. Hutner, L. Manocha // 14 th Biennial Conference on Carbon. Extended Abstract and Program. - American Carbon Committee, 1979. – P. 240-242.
5. Скачков, В. А. Моделирование процесса разложения углеводородов в термических реакторах проточного типа [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, В. И. Середич // Известия Вузов. Черная металлургия. – 1991. – № 12. – С. 33-35.
6. Allister, L. E. A study of composition – Construction Variatious in 3D Carbon/Carbon Composites [Text] / L. E. Allister, A. R. Taverna // Proc. ICCM-75. – 1976. – Vol. 1. – P. 307-317.
7. Awastht, S. Carbon/carbon composite materials for aircraft brakes [Text] / S. Awastht, J. L. Wood // Advanced Ceramic Materials. – 1988. – Vol. 3, N 5. – P. 449-151.
8. Thomas, C. R. Advanced carbon/carbon composites for structural application [Text] / C. R. Tomas, E. J. Walker // Carbon fibres their place in modern technology. – 1997. – N 19. – P. 122-123.
9. Kolesnikov, S. A. Compression of carbon purveyances by pyrolysis of gases in the industrial stoves [Text] / S. A. Kolesnicov, V. I. Kostikov, A. M. Vasil'eva // Chemistry of hard fuel. – 1991. – N 6. – P. 114-122.
10. Скачков, В. О. Модель перенесення маси реагуючих компонентів реакційного газу в термохімічних реакторах проточного типу під час ізотермічного ущільнення вуглецевих композитів [Текст] / В. О. Скачков, В. І. Іванов // Математичне моделювання. – 2003. – № 2 (10). – С. 53-56.