

УДК 66.015.23:669.112

# МОДЕЛЮВАННЯ ГАЗОФАЗОВОГО УЩІЛЬНЕННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИТІВ ЗА УМОВ ТЕРМОГРАДІЄНТА

*Запропоновано математичну модель формування щільності вуглецевих композитів з газової фази за умов термоградієнта, що враховує процеси транспортування газоподібних вуглеводнів до пористої структури матеріалу, їх розкладання й утворення піролітичного вуглецю на нагрітих поверхнях пор. Результатами експериментальних досліджень підтверджено застосовність розробленої моделі для оцінки розподілу щільності щодо товщини матеріалу за умов термоградієнта*

*Ключові слова: вуглецевий композит, газофазове ущільнення, піролітичний вуглець, метод термоградієнта*

*Предложена математическая модель формирования плотности углеродных композитов из газовой фазы в условиях термоградієнта, которая учитывает процессы транспортировки газообразных углеводородов в пористую структуру материала, их разложения и образования пиролитического углерода на нагретых поверхностях пор. Результатами экспериментальных исследований подтверждена применимость разработанной модели для оценки распределения плотности по толщине материала в условиях термоградієнта*

*Ключевые слова: углеродный композит, газофазное уплотнение, пиролитический углерод, метод термоградієнта*

**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

**Т. М. Нестеренко**

Кандидат технічних наук, доцент\*

E-mail: colourmet@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

Властивості композитів на основі вуглецю залежать від структури матеріалу, яка характеризується розташуванням армуючих волокон, їх об'ємним вмістом і пористістю самого матеріалу [1]. Зниження пористості таких композитів сягають шляхом реалізації процесу заповнення їх структури піролітичним вуглецем з використанням газотермічного метода газофазового ущільнення або метода термоградієнта [2 – 4].

У роботі [5] виконано загальний аналіз газофазових методів ущільнення пористих вуглецевих матеріалів, а у роботі [6] розглянуто механізм ущільнення зазначених матеріалів за методом термоградієнта. Актуальним залишається питання змінювання щільності композиту щодо його товщини за умов газофазового ущільнення [7]. У роботах [8, 9] вивчено формування щільності вуглецевих композитів із газової фази за умов ізотермічного нагрівання. Проте ізотермічні методи застосовують для ущільнення тонкостінних виробів під час двостороннього надходження реакційного газу. Для товстостінних виробів переважним є газофазове ущільнення методом термоградієнта, який характеризується змінним полем температури за товщиною композиту, що обумовлено змінюванням

коефіцієнтів теплопровідності пористого композиту та піролітичного вуглецю.

## 2. Постановка завдання

В роботі ставиться завдання, використовуючи математичне моделювання, проаналізувати процес формування щільності вуглецевих композитів із газової фази за умов термоградієнта.

## 3. Основна частина досліджень

Розглядають модель вуглецевого композиту, поданого пластиною товщиною  $\delta$ , яка має циліндрові пори, що є перпендикулярними до поверхні, з ефективним радіусом  $r_{\text{ef}}$  і пористістю  $\Pi$ . Поверхня пор є гладкою та енергетично однорідною. Поверхня композиту з координатою  $\ell = 0$  нагріта до температури  $T_3$ , а поверхня з координатою  $\ell = \delta$  омивається реакційним газом з температурою  $T_r$ .

Розподіл температури щодо товщини модельного середовища описують диференціальним рівнянням теплопровідності

$$c \cdot \rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \ell} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial \ell} \right). \quad (1)$$

Для рівняння (1) виконуються такі крайові умови

$$T|_{\ell=0} = T_B; \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{\ell=\delta} = \alpha \cdot (T_3 - T_r); \quad T(0, \ell) = T_0, \quad (2)$$

де  $c$ ,  $\rho$  – теплоємність і поточна масова щільність вуглецевого композиту;  $T$  – температура;  $\ell$  – поточна лінійна координата;  $T_3$ ,  $T_B$  – температура зовнішньої та внутрішньої поверхні композиту;  $\alpha$  – коефіцієнт тепловіддачі від реакційного газу до зовнішньої поверхні композиту;  $T_r$  – температура реакційного газу;  $T_0$  – початкова температура вуглецевого композиту,  $\tau$  – тривалість надходження реакційного газу.

Коефіцієнт теплопровідності композиту, значення якого залежить від змінювання його пористості, з урахуванням результатів роботи [10] можна записати як

$$\lambda = \lambda_K \cdot \frac{\rho_0}{\rho} + \lambda_{ПВ} \cdot \left( 1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right), \quad (3)$$

де  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності;  $\lambda_K$ ,  $\lambda_{ПВ}$  – коефіцієнт теплопровідності пористого композиту та піроуглецю;  $\rho_0$  – початкова масова щільність композиту.

Рівняння (1) з урахуванням співвідношення (3) має вигляд

$$c \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\rho_0}{\rho} \cdot \left( \lambda_K \frac{\partial \rho}{\partial \ell} \frac{\partial T}{\partial \ell} + \lambda_p \frac{\partial^2 T}{\partial \ell^2} \right), \quad (4)$$

$$\text{де } \lambda_p = \lambda_K - \lambda_{ПВ} \cdot \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right).$$

Під час реалізації ущільнення за методом термоградієнта температура реакційного газу в об'ємі реактора є значно нижчою ніж її межове значення, що характеризує початок протікання гомогенних процесів [11]. Об'єм природного газу, що дифундує до пористої структури композиту, є достатньо малим [12], тому гомогенними процесами в окремій порі також можна нехтувати.

За таких умов рівняння дифузії природного газу до пори з урахуванням його розкладання на її поверхні можна подати як

$$\frac{1}{D} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C}{\partial \ell^2} + \theta \frac{\partial C}{\partial \ell} - \frac{2k}{r_{ef} \cdot D} \times \exp[K \cdot \exp(\beta \cdot \ell) - \theta \cdot \ell] \cdot C = 0 \quad (5)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії реакційного газу;  $C$  – концентрація природного газу;  $k$  – константа швидкості утворення піролітичного вуглецю;  $r_{ef}$  – ефективний радіус циліндрової пори;  $K = -\frac{E}{R \cdot T_3}$ ,  $E$  – енергія активації створення піролітичного вугле-

цю;  $R$  – універсальна газова стала;  $\beta_m$  – коефіцієнт швидкості передавання маси;  $\theta = 1,5 \beta_m$ ;  $\beta_m = \frac{1}{\delta} \cdot \ln \left( \frac{T_B}{T_3} \right)$ ;  $D = D_3 \cdot \left( \frac{T}{T_3} \right)^{1,5}$ ,  $D_3$  – коефіцієнт дифузії реакційного газу за температури  $T_3$ .

Межові умови для рівняння (5) можна записати у вигляді

$$C(\tau)|_{\ell=\delta} = C^n; \quad C(\ell, 0) = C^n; \quad -D \frac{\partial C}{\partial \ell} = \beta_m \cdot (C^n - C_0), \quad (6)$$

де  $C^n$ ,  $C_0$  – концентрація метану біля поверхні композиту та у реакторі.

Змінювання щільності щодо товщини композиту описують рівнянням:

$$-\vartheta \frac{d\rho}{d\ell} = S_i \cdot k \cdot C \quad (7)$$

з межевою умовою

$$\rho|_{\ell=\delta} = \rho_0, \quad (8)$$

де  $\vartheta$  – швидкість зростання піролітичного вуглецю;  $S_i$  – питома реакційна поверхня пор композиту.

Питома реакційна поверхня пор визначають співвідношенням:

$$S_i = \frac{2(\rho_d - \rho)}{r_{ef} \cdot \rho_d \cdot \rho}, \quad (9)$$

де  $\rho_d$  – дійсна щільність матеріалу вуглепластика.

Підставляючи співвідношення (9) до рівняння (7), одержують

$$-\vartheta \frac{d\rho}{d\ell} = \frac{2(\rho_d - \rho)}{r_{ef} \cdot \rho_d \cdot \rho} \cdot k \cdot C. \quad (10)$$

Система рівнянь (4), (5), (10) та крайові умови (2), (6), (8) описують процеси розподілу температури за товщиною вуглецевого композиту, що ущільнюють, з урахуванням дифузії реакційного газу до пористої структури матеріалу та осадження на стінках пор піролітичного вуглецю, який обумовлює збільшення щільності даного матеріалу.

Алгоритм розрахунку забезпечує визначення розподілу температури, змінювання концентрації та швидкості розкладання реакційного газу за товщиною стінки композиту, а також змінювання його щільності.

Розрахунки виконано для природного газу, що містить 96,30 %  $\text{CH}_4$ ; 2,0 %  $\text{H}_2$ ; 0,80 %  $\text{N}_2$ ; 0,50 %  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; 0,35 %  $\text{C}_3\text{H}_8$ ; 0,05 %  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . Температура внутрішньої стінки  $T_B$  складала 1100 °C, початкова щільність  $\rho_0$  вуглецевого матеріалу близько 1,09 г/см<sup>3</sup>. Результати обчислень подано у табл. 1.

Розрахункові значення розподілу щільності вуглецевого композиту за його товщиною відповідають выводам роботи [1]. Результати експериментальних досліджень процесу ущільнення вуглецевих композитів у середовищі природного газу підтвердили їх достатню збіжність з результатами, одержаними за допомогою розробленої моделі.

Таблиця 1

Розподіл щільності за товщиною вуглецевого композиту під час ущільнення його піролітичним вуглецем у середовищі природного газу

| Тривалість процесу,<br>$t/t_n$ | Відстань від нагрітої поверхні, $\ell/d$ |      |      |      |      |
|--------------------------------|--|------|------|------|------|
|                                | 0  | 0,25 | 0,50 | 0,75 | 1,00 |
| 0,1                            | 1,23                                     | 1,08 | 1,03 | 1,01 | 1,00 |
| 0,3                            | 1,32                                     | 1,14 | 1,09 | 1,05 | 1,03 |
| 0,5                            | 1,38                                     | 1,32 | 1,22 | 1,18 | 1,16 |
| 1,0                            | 1,48                                     | 1,46 | 1,45 | 1,44 | 1,43 |

Примітка:  $t, t_n$  – відповідно поточне значення тривалості та загальна тривалість процесу ущільнення композиту

#### 4. Висновки

Встановлено достовірність запропонованої моделі формування щільності вуглецевих композитів з газової фази та її придатність для кількісної оцінки розподілу щільності за товщиною матеріалу під час його ущільнення за умов термоградієнта.

#### Література

1. Полторац, В. А. О едином цепном механизме термического распада углеводородов [Текст] / В.А. Полторац // Доклады АН СССР. – 1958. – Т. 91, № 3. – С. 589-591.
2. Kirkhard, P. P. Carbon aircraft brakes a description [Text] / P. P. Kirkhard // 5th conference on Industrial Carbon and Graphite. – London : Industrial Chemical Society, 1975. – Vol. 1. – P. 4483.
3. 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 // 14th Biennial Conference on Carbon. Extended Abstract and Program. – American Carbon Committee. 1979. – P. 240-242.
4. Kolesnikov, S. A. Compression of carbon purveyances by pyrolysis of gas in the industrial stoves [Text] / S. A. Kolesnikov, V. I. Kostikov, A. M. Vasil'eva // Chemistry of hard fuel. – 1991. – No 6. – P. 114-122.
5. Скачков, В. О. Моделивання й аналіз методів газофазового ущільнення поруватих вуглець-вуглецевих композитів [Текст] / В. О. Скачков, В. І. Иванов, В. Д. Карпенко // Математичне моделювання. – 2004. – № 2 (12). – С. 47-51.
6. Гурин, В. А. Исследование газофазного уплотнения пироуглеродом пористых сред методом радиально движущейся зоны пиролиза [Текст] / В. А. Гурин, И. В. Гурин, С. Г. Фурсов // Вопросы атомной науки и техники. – 1999. – Вып. 4 (76). – С. 32-45.
7. Allister, L. E. A study of Composition – Construction Variations in 3D Carbon/carbon composites [Text] / L. E. Allister, A. R. Taverna // Proc. ICCM-75. 1976. – Vol. 1. – P. 307-317.
8. Модель формування щільності вуглецевих композиційних матеріалів [Текст] / В. О. Скачков, В. І. Иванов, Т. М. Нестеренко [та ін.] // Математичне моделювання. – 2000. – № 2 (5). – С. 75-77.
9. Моделивання газофазового ущільнення вуглецевих композитів [Текст] / В. О. Скачков, В. І. Иванов, С. А. Воденніков, Ю. В. Мосейко / Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. - № 2/5 (62). – С. 16-19.
10. Волков, С. Д. Статистическая механика композитных материалов [Текст] / С. Д. Волков, В. П. Ставров. - Минск, БГУ, 1978. - 206 с. – Библиогр. : с. 203-205.
11. Awastht, S. Carbon/carbon composites for structural application [Text] / S. Awastht, J. L. Wood // Advanced Ceramic Materials. – 1988. – Vol. 3, No 5. – P. 449-451.
12. Thomas, C. R. Advanced Carbon/carbon composites for structural application [Text] / C. R. Thomas, E. J. Walker // Carbon fibres their place in modern technology. – 1997. – No 19. – P. 122-123.