

Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія



В.О. Скачков
О.Р. Бережна

Технологія вуглецевих матеріалів

Методичні вказівки
до проведення практичних та самостійних занять
для студентів ЗДІА
спеціальності 7.090402 “Металургія кольорових металів”
денної та заочної форми навчання

Запоріжжя
2006

Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія

Технологія вуглецевих матеріалів

Методичні вказівки
до проведення практичних та самостійних занять
для студентів ЗДІА
спеціальності 7.090402 “Металургія кольорових металів”
денної та заочної форми навчання

Рекомендовано до видання
на засіданні кафедри МКМ,
протокол №18 від 26.04.2006 р.

ТЕХНОЛОГІЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ. Методичні вказівки до проведення практичних та самостійних занять для студентів ЗДІА спеціальності 7.090402 “Металургія кольорових металів” /Укл.: В.О. Скачков, О.Р. Бережна, - Запоріжжя, 2006. - 73с.

Методичні вказівки призначено для студентів спеціальності “Металургія кольорових металів”, що виконують практичні заняття за курсом “Технологія вуглецевих матеріалів”. Вказівки містять теоретичні та методичні відомості щодо проведення практичних занять по розрахунку процесів поліконденсації матричного матеріалу, газофазного і рідкофазного процесу ущільнення пористих вуглецевих композитів на основі математичних моделей та контрольні питання, а також перелік рекомендованої літератури.

Укладачі: ***В.О. Скачков, доцент***
О.Р. Бережна, асистент

Відповідальний за випуск : ***зав. кафедрою МКМ***
професор І.Ф. Червоний

ЗМІСТ

Вступ.....	4
1. Кінетичні моделі затвердіння.....	5
1.1. Радикальна полімеризація.....	5
1.2. Реакція полімеризації.....	7
1.3. Процеси структуризації.....	9
2. Ідентифікація кінетичних моделей затвердіння армованих композиційних матеріалів.....	17
3. Ущільнення пористих армованих композиційних матеріалів з газової фази.....	34
3.1. Пориста структура композиційного матеріалу.....	34
3.2. Визначення констант швидкостей гомогенних процесів.....	52
4. Кінетика процесів рідкофазного ущільнення.....	56
Додаток 1.....	70
Додаток 2.....	70
Додаток 3.....	71
Додаток 4.....	72
Рекомендована література.....	73

Вступ

В методичних вказівках до практичних занять по дисципліні “Технологія вуглецевих матеріалів” висловлюються теоретичні питання по основних переділах виробництва вуглецевих багатокomпонентних матеріалів, включаючи підготовку і затвердіння матричних матеріалів і процеси ущільнення пористої структури з газової і рідкої фаз.

Для кожної технологічної стадії приводяться методики визначення кінетичних параметрів реалізованих процесів, зокрема, константи швидкостей, енергії активації процесів, предекспоненти.

Основні теоретичні розділи методичних вказівок містять розрахункові завдання з приведенням необхідних початкових даних.

Всі розрахунки повинні бути реалізовані на ПЕВМ із застосуванням алгоритмічної мови достатнього рівня.

1. Кінетичні моделі затвердіння

Процеси затвердіння связуючих мають три характерні стадії. Проте з позицій кінетики зручніше виділяти два етапи, що відрізняються фізичним станом затверджуючого связуючого. Перший етап співпадає з першою стадією і характеризується зміною в'язкості затверджуючої композиції за рахунок утворення розгалужених макромолекул.

Другий етап включає другу і третю стадії затвердіння і характеризується і розвитком полімерної просторової сітки. При цьому связуюче повністю втрачає в'язкість, і перетворюється у в'язкопружне або в'язкоеластичне тело.

1.1. Радикальна полімеризація

Механізм радикальної полімеризації конкретних связуючих може виявитися непростим. Проте можна виділити лідируючу схему процесу. Відхилення від вибраної схеми служитиме незалежною ознакою явищ, що невраховуються, які можуть бути для реальних полімеризуючих связуючих.

Проста схема радикальної полімеризації для першого етапу задає стаціонарну швидкість полімеризації W_0 у вигляді

$$W_0 = \left(k_p \cdot k_u^{\frac{1}{2}} \cdot f^{\frac{1}{2}} / k_0^{\frac{1}{2}} \right) \cdot I^{\frac{1}{2}} \cdot M, \quad (1.1)$$

де k_u , k_p і k_0 - константи швидкостей ініціації, зростання і обриву;

I - концентрація ініціатора;

M - концентрація мономера;

f - ефективність ініціації.

Енергія активації процесу полімеризації E виражається у вигляді

$$E = \frac{1}{2}E_u + \left(E_p - \frac{1}{2}E_0 \right),$$

де E_u , E_p і E_0 - енергія активації елементарних реакцій ініціації, зростання і обриву ланцюга відповідно.

Співвідношення (1.1) справедливо тільки для початкового етапу. Воно не може, бути використано при глибоких ступенях перетворення з утворенням гетерофазних областей. Поява гетерофазних областей пов'язана з утворенням полімеру, нерозчинного в реакційній суміші.

Основними характеристиками процесу полімеризації є ступінь перетворення β і середня довжина ланцюга полімеру, що утворюється \bar{N} . Ступінь перетворення визначається співвідношенням

$$\beta = \frac{M_0 - M}{M_0},$$

де M_0 і M - початкова і поточна концентрації мономера.

З (1.1) можна записати

$$\beta = 1 - \exp \left[- \left(\frac{k_p k_u^{\frac{1}{2}} f^{\frac{1}{2}}}{k_0^{\frac{1}{2}}} \right) \cdot I^{\frac{1}{2}} t \right] \quad (1.2)$$

Середній ступінь полімеризації визначається з наступного рівняння:

$$\bar{N} = \frac{M_0 \beta}{I e^{-k_u t}} \quad (1.3)$$

Для процесів першого етапу полімеризації можна прийняти, що концентрація полімеру, що утворюється ϕ рівна ступеню перетворення β . Тоді

залежність в'язкості η затверджуючого связуючого від концентрації ϕ і \bar{N} запишеться у вигляді

$$\eta = K\phi^b \cdot \bar{N}^a, \quad (1.4)$$

де K , b , a - константи.

Підставляючи в (1.4) співвідношення (1.2) і (1.3) :

$$\eta = K \left[\left(M_0 I^{-\frac{1}{2}} \right) \left(k_p f^{\frac{1}{2}} k_0^{-\frac{1}{2}} k_u^{-\frac{1}{2}} \right) \right]^a \beta^b \quad (1.5)$$

$$\eta = K M_0^a \left(f^{\frac{1}{2}} k_p k_0^{-\frac{1}{2}} \right)^{a+b} \left(I^{-\frac{1}{2}} \right)^{b-a} t^b \quad (1.6)$$

Співвідношення (1.5) і (1.6) визначають залежність в'язкості затверджуючого связуючого від ступеня перетворення або часу процесу початкового етапу затвердіння.

1.2. Реакція полімеризації

Основна особливість поліконденсаційних процесів полягає в збільшенні молекулярної маси полімеру шляхом одночасної взаємодії реакційних центрів всіх реагентів связуючого. За мірою протікання реакції число таких центрів зменшується.

За ступінь перетворення β' береться відношення реакційних груп, що прореагували, до їх початкової концентрації

$$\beta' = \frac{x_0 - x}{x_0},$$

де x і x_0 - поточна і вихідна концентрації реакційних груп.

Враховуючи, що середньочислова ступінь поліконденсації \bar{N} є відношенням початкової концентрації реакційних груп до поточної, зв'язок між β' і \bar{N} можна виразити у вигляді:

$$\bar{N} = \frac{1}{1 - \beta'}$$

З цього виразу виходить, що концентрація продукту (олігомерів і полімеру), що утворюється, в реакційному середовищі не змінюється і завжди рівна одиниці. Тоді можна припустити, що в'язкість реакційної системи пропорційна тільки молекулярній масі полімеру, що утворюється.

Кінетика поліконденсаційних процесів біфункціональних з'єднань, не ускладненої дифузійними обмеженнями, може бути описана рівнянням

$$\frac{dx}{dt} = -kx^2,$$

де k - константа швидкості реакції.

Інтегруючи цей вираз, в припущенні, що $x_0 kt \gg 1$, одержимо:

$$\bar{N} \cong x_0 kt \tag{1.7}$$

Приймаючи статичну залежності в'язкості зв'язуючих від молекулярної маси i , враховуючи (1.7), матимемо

$$\eta = K x_0^a kt^a, \tag{1.8}$$

де K , a - емпіричні константи.

У (1.8) константа a відповідає співвідношенням

$$a = \begin{cases} \sim 1, & \bar{M} < \bar{M}_c \\ 3, 4, & \bar{M} \geq \bar{M}_c \end{cases}$$

де \bar{M} , \bar{M}_c - молекулярна маса полімеру і кристалічне значення.

Константи k і K у формулах (1.7) і (1.8) є експоненціальними функціями температури

$$k = k_0 \exp \left(-E/RT \right) \quad (1.9)$$

$$K = K_0 \exp \left(-U/RT \right), \quad (1.10)$$

де U і E - енергія активаційної течії і хімічної реакції поліконденсації відповідно.

1.3. Процеси структуризації

На другому етапі процесу затвердіння зв'язуючого формується сітка - гель. Момент утворення гелю характеризується деякою критичною мірою перетворення β^* , що відповідає переходу від початкової стадії затвердіння до кінцевої. Іноді і при $\beta < \beta^*$ можливо утворення локальних областей зв'язаних між собою молекулярних ланцюгів, які можуть бути названі мікрогельними.

З класичної теорії гелеутворення виходить, що критичне значення коефіцієнта розгалуженості α^* , що відповідає точці гелеутворення, рівно

$$\alpha^* = \frac{1}{f-1}. \quad (1.11)$$

де f - середньоарифметичне значення функціональності молекул, створюючих розгалуження.

Зв'язок між α і ступенем перетворення груп типу А(β_A) і груп типу В(β_B) виражається як

$$\alpha = \frac{r \beta_A^2 \rho}{1 - r \beta_A^2 (-\rho)} = \frac{\beta_B^2 \rho}{r - \beta_B^2 (-\rho)} \quad (1.12)$$

де r - коефіцієнт залежності ($r = N_A/N_B$, N_i - загальна кількість групи типу i); ρ - реакційноспроможних груп, що належать поліфункціональним молекулам, в загальному числі таких груп в системі.

При еквімольному співвідношенні груп А і В коефіцієнт, $r = 1$, $\beta_A = \beta_B$ і, отже, буде виконана рівність

$$\beta^* = \beta_A^* = \beta_B^* = \sqrt{\frac{\alpha^*}{\rho \alpha^* (-\rho)}} \quad (1.13)$$

Докладніша методика визначення α^* у точці гелеутворення викладена в монографії Іржака, Розенберга і Еніколопяна.

У загальному випадку кінетика затвердіння зв'язуючого обумовлюється сукупністю великого числа одночасно протікаючих реакцій. З не ясно, яка з цих реакцій є лімітуючою і визначає зміну реологічних властивостей затверджуючого зв'язуючого.

Звичайно про кінетику реакцій затвердіння судять по зміні хімічних, фізичних або механічних параметрів. До хімічних параметрів можна віднести концентрації тих або інших реагентів, виділення низькомолекулярних летючих речовин, молекулярна маса полімеру, що утворюється, відносна нерозчинної фракції гелю.

До фізичних параметрів, безпосередньо пов'язаних з кінетикою затвердіння зв'язуючих можна віднести зміну в'язкості зв'язуючого, питому теплоту реакції затвердіння, зміну щільності і об'єму, обумовлені термoxiмічними усадками.

Такі параметри, як зміна пружних і деформаційних характеристик, твердості можна віднести до механічних.

Всі ці параметри не дають еквівалентних результатів, оскільки відображають хід різних одночасно протікаючих реакцій. У зв'язку з цим різні стадії процесу затвердіння можуть найточніше описуватися тими параметрами, які мають на даній стадії найбільшу зміну.

У загальному випадку процес затвердіння зв'язуючих може бути описаний рівнянням кінетичним

$$\frac{d\beta}{dt} = K_0 f(\beta) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1.14)$$

де K_0 - передекспонента; E - ефективна енергія активації процесу; $f(\beta)$ - кінетична функція; β - поточний ступінь перетворення.

Часто кінетичну функцію задають у вигляді

$$f(\beta) = (1 - \beta)^n, \quad (1.15)$$

де n - емпірична константа.

Співвідношення (1.15) задовільно описує кінетику затвердіння фенолформальдегідних і епоксидних зв'язуючих.

Для фенолформальдегідних зв'язуючих енергія активації складає 96 кДж/моль, а для епоксидних - знаходиться в межах 80,4 - 71,4 кДж/моль.

Точніше описує кінетику затвердіння епоксидних олігомерів рівняння

$$\beta' = k_1 + k_2 \beta^m (1 - \beta)^n, \quad (1.16)$$

де k_1 , k_2 константа швидкості; m і n - емпіричні постійні.

При визначенні тих, що постійних входять в рівняння (1.16) на підставі даних можуть виникнути значні труднощі.

Рівняння у вигляді $m = n = 1$ приводить рівняння (1.16) до простішого вигляду

$$\beta = k(-\beta) + C\beta \quad (1.17)$$

У цьому рівнянні константа C враховує ефект автоприскорення процесу затвердіння.

При затвердінні епоксидних олігомерів отверджувачами з високою функціональністю на завершуючих етапах швидкість реакції зменшується не за рахунок вичерпання реакційних груп, але і за рахунок обмеження рухливості молекул олігомера. Цей факт наводить до фактичної зупинки процесу затвердіння при неповній конверсії реакційних груп.

Кінетичне рівняння такої реакції має вигляд

$$\frac{d\beta}{dt} = k(-\beta) - \xi\beta \quad (1.18)$$

де ξ - безрозмірний параметр, що враховує ефект авто гальмування реакції.

Процеси затвердіння багатофункціональних реакційноспроможних олігомерів не достатньо тонко описуються рівнянням (1.17) і (1.18). В той же час для таких олігомерів встановлено, що кінцева величина ступеня перетворення є функцією температури затвердіння. Це пояснюється характерною незавершеністю реакції затвердіння. Внаслідок цього кінетичне рівняння процесу затвердіння записується у вигляді

$$\frac{d\beta}{dt} = k(-\beta) + C\beta - \xi\beta \quad (1.19)$$

де C, ξ - параметри, що враховують процеси автоприскорення і автогальмування відповідно.

З аналізу рівнянь (1.17), (1.18) і (1.19) витікає, що рівняння (1.19) є найбільш загальним, таким, що враховує одночасно ускладнюючі процеси (1.17) і (1.18).

У реальних технологічних процесах затвердіння зв'язуючих здійснюється при зміні температури. Розподіл температури описується рівнянням нестационарної теплопровідності.

Процеси затвердіння описуються кінетичним рівнянням типу (1.14). Тоді повна система нестационарної кінетики затвердіння запишеться у вигляді

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T - \frac{1}{C_p} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (1.20)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\beta)$$

де T - температура; a - коефіцієнт теплопровідності;
 C_p - питома теплоємність; q - питома теплота реакції;
 ∇^2 оператор Лапласа.

Систему (1.20) необхідно доповнити початковими і граничними умовами

$$\beta_{|t=0|} = \beta_0; \quad (1.21)$$

$$T_{|t=0|} = T_0; \quad T_{|r=r_0|} = T_w,$$

де β_0 - початковий ступінь перетворення;

T_0 - початковий розподіл температури за об'ємом затверджуючого зв'язуючого ;

T_w - температура, задана на поверхні затверджуючого матеріалу.

Припускаючи, що коефіцієнт теплопровідності і питома теплоємність мало змінюються реакції затвердіння, система нестационарної кінетики затвердіння стає не зв'язаною. В цьому випадку можливо роздільне рішення рівнянь теплопровідності і кінетичного рівняння. Рівнянь нестационарної теплопровідності для широкого круга практичних викладені в монографії А.Г. Бутковського.

Значний інтерес представляють окремі випадки кінетичного рівняння в системі (1.20).

Припускаючи, що кінетична функція має вигляд (1.15), можна встановити зв'язок $\beta(t)$ і $T(t)$ за відсутності теплообміну з навколишнім середовищем. Н Q - сумарний тепловий ефект реакції, тоді

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{C \cdot \rho \cdot V}, \quad (1.22)$$

де C і ρ - питома теплоємність і щільність затверджуючого зв'язуючого.

При незначній зміні C і ρ за рахунок реакцій затвердіння можна записати

$$\beta = \frac{T - T_0}{T_m - T_0} \quad (1.23)$$

$$T = T_0 + (T_m - T_0) \beta, \quad (1.24)$$

де T_0 і T_m - температури що характеризують стан зв'язуючого при $\beta=0$ і $\beta=1$, відповідно.

Замінивши в кінетичному рівнянні β на його значення по формулі (1.23), одержимо

$$\frac{dT}{dt} \frac{1}{T_m - T_0} \left(\frac{T_m - T_0}{T_m - T} \right)^n = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.25)$$

У простому випадку можна прийняти температуру і кінетичну функцію у вигляді

$$T = T_0 + \alpha t \quad (1.26)$$

$$f = 1 - \beta$$

Тоді рівняння (1.26) запишеться

$$\frac{\beta}{1-\beta} = \int K_0 \exp\left[-\frac{E}{R(T_0 + \alpha t)}\right] dt$$

Після обчислення інтеграла в правій частині рівняння, одержимо

$$\frac{\beta}{1-\beta} = \frac{RT_0^2 K_0}{\alpha E} \left\{ e^{-\frac{E}{RT_0}} - \left(1 + \frac{\alpha T}{T_0}\right) e^{-\frac{E}{R(T_0 + \alpha T)}} - E_i\left(-\frac{E}{R(T_0 + \alpha T)}\right) + E_i\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \right\}, \quad (1.27)$$

де $E_i(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-y}}{y} dy$ - функція Ейлера.

Із співвідношення (1.27) просто знайти $\beta(t)$. Іноді виникає необхідність визначення параметрів кінетичного рівняння по відомих значеннях $\beta(t)$. В цьому випадку вдається лінійне співвідношення

$$\ln\left(\frac{\beta}{1-\beta}\right) = \ln k_0 + F \quad (1.28)$$

$$\text{де } k_0 = T_0 \frac{K_0}{\alpha}; \quad F(\beta) = \ln \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{RT_0(1+t)}\right) dt$$

Встановлюючи шляхом залежність значення k_0 і $F(t)$ від β , не важко визначити K_0 і E .

При затвердінні композиційних матеріалів на реакції затвердіння зв'язуючого вплив робить наповнювач. Вплив наповнювача можна врахувати введенням додаткових функцій, залежних від об'ємної концентрації армуючих елементів. З врахуванням викладеного, кінетичне рівняння може бути записано у вигляді

$$\frac{d\beta}{dt} = k_1 f_1(\beta) (1-\beta)^n + k_2 f_2(\beta) \beta^m (1-\beta)^n, \quad (1.29)$$

де P - концентрація наповнювача; k_1 і k_2 - константи швидкостей реакції у присутності елементів наповнювача; $f_{1(p)}$ і $f_{2(p)}$ - функції, що відображають вплив наповнювача.

У (1.29) особливе значення має вид функцій $f_{1(p)}$ і $f_{2(p)}$. У монографії Малкіна і Кулічихина для затвердіння композиційного матеріалу на основі епоксидних смол і технічного вуглецю приводиться явний вид додаткових функцій

$$f_{1(p)} = 1 - 0,22p + 7,82 \cdot 10^{-2} p^2 - 6,49 \cdot 10^{-3} \cdot p^3$$

$$f_{2(p)} = 1 - 0,14p + 5,1 \cdot 10^{-2} p^2 - 4,35 \cdot 10^{-3} \cdot p^3$$
(1.30)

Функції $f_{1(p)}$ і $f_{2(p)}$ справедливі за умови $0 \leq p \leq 0,6$ (по масі).

2. Ідентифікація кінетичних моделей затвердіння армованих композиційних матеріалів

З ідентифікації зводиться до кількісної оцінки ступеня ідентичності кінетичних моделей затвердіння реальному процесу. Ця зводиться до параметричної ідентифікації, суть якої відповідає визначенню параметрів кінетичних моделей. При параметричній ідентифікації структура кінетичних моделей вважається відомою.

В процесі ідентифікації використовуються початкові дані двох класів

- апіорні, які містяться в структурі кінетичної моделі, заданої оператором;

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = F(T, \vec{C}, \beta) \quad (2.1)$$

де T - температура;

\vec{C} - вектор параметрів моделі;

P - параметр ступеня затвердіння.

- апостеріорні, які є зміряними значеннями параметрів, що описують ступінь затвердіння, при відомих температурах на задані моменти часу, тобто

$$I = \langle \beta(t_i) \quad T(t_i) \rangle, \quad i = \overline{1, N}, \quad (2.2)$$

де N - кількість точок спостереження;

t_i - i -тий момент часу спостереження;

$\beta(t_i)$ - параметр ступеня затвердіння на момент часу.

Отже, початкові дані необхідні для ідентифікації кінетичної моделі, утворюються оператором F і спостереженнями I

$$\langle F, I \rangle \quad (2.3)$$

Процес ідентифікації кінетичної моделі зводиться до визначення параметрів за \bar{C} початковими даними (2.3)

$$\bar{C} = \varphi (F, I), \quad (2.4)$$

де φ - алгоритм ідентифікації, що визначає способи визначення параметрів \bar{C} по відомих F і I .

Інтеграцією співвідношення (2.1) щодо параметра затвердіння можна одержати наступне рівняння

$$\beta = f (T(t), \bar{C}, t) \quad (2.5)$$

Для визначення вектора параметрів \bar{C} необхідно підставити дані (2.2) (2.5). В результаті вийде система з N рівнянь з k до невідомими C_i ($i = \overline{1, k}$):

$$\beta_1 = f (T(t_1), C_1, C_2, \dots, C_k, t_1)$$

$$\beta_2 = f (T(t_2), C_1, C_2, \dots, C_k, t_2) \quad (2.6)$$

$$\beta_N = f (T(t_N), C_1, C_2, \dots, C_k, t_N)$$

Для знаходження k невідомих, необхідно зажадати виконання умови $N \geq k$.

Співвідношення (2.5) є системою або трансцендентної рівнянь, алгебри.

Для вирішення цієї системи використовують метод найменших квадратів. З цією метою утворюють функцію сумарного нав'язування у вигляді суми квадратів нав'язувань кожного з рівнянь

$$Q(\vec{C}) = \sum_{i=1}^N |f(t_i, \vec{C}) - \beta_i|^2.$$

Вирішенням системи (2.6) буде вектор параметрів, при яких функція $Q(\vec{C}^*)$ буде мінімальна, тобто

$$Q(\vec{C}^*) = \min_{\vec{C} \in \Omega} Q(\vec{C}), \quad (2.7)$$

де Ω - відкрита область зміни параметрів \vec{C} .

Отже, ідентифікації зводиться до мінімізації функції $Q(\vec{C})$. Для знаходження екстремуму $Q(\vec{C})$ використовуються методи безумовної мінімізації.

Якщо функція $f(T(t_i), \vec{C}, t_i)$ диференцуема по вектору параметрів, то рішення задачі сходиться до системи

$$\frac{\partial Q(\vec{C})}{\partial C_i} = 0, \quad i = \overline{1, k}. \quad (2.8)$$

Система (2.8) може бути представлена у вигляді

$$\sum_{j=1}^N \left[F_j(\vec{C}, t_j) - \beta_j - \frac{\partial f(\vec{C}, t_j)}{\partial C_i} \right] = 0; \quad i = \overline{1, k} \quad (2.9)$$

У загальному випадку (2.9) є системою трансцендентних рівнянь з k невідомими $C_i (i = \overline{1, k})$. Для її вирішення можна використовувати метод Ньютона, ітераційні методи і т.д.

Для знаходження екстремуму $Q(\vec{C})$ при дуже складній функції $f(T, \vec{C}, t)$ ефективно використовувати методи координатного спуску, метод найшвидкого спуску, метод локального випадкового пошуку і т.д.

При неможливості інтеграції (2.1) ідентифікації зводиться до мінімізації функції

$$Q(\vec{C}) = \int_0^t \left[\frac{\partial \beta}{\partial t} - F(\vec{C}, \beta) \right]^2 dt, \quad (2.10)$$

де t - час спостереження за процесом затвердіння.

Мінімізація (2.10) може проводитися одним з раніше перерахованих методів.

Із задоволення вимог (2.10) знаходяться параметри $C_i (i = \overline{1, k})$, які забезпечують наближення моделі до реального процесу затвердіння.

Іноді трапляється нагода прямого обчислення вектора \vec{C} в системі (2.6). В разі лінійності функції $f(T, C_1, C_2, C_k, t)$ параметрів C_i систему (2.6) можна представити у вигляді

$$\beta_j = \sum_{i=1}^k B_{ji} C_i; \quad j = \overline{1, N}, \quad (2.11)$$

де β_j - значення параметрів затвердіння;

V_{ji} - матриця коефіцієнтів, залежних від температури і часу;

N, k - кількість дослідів і число невідомих постійних $\bar{C}_k (N \geq k)$.

Перший етап процесу затвердіння характеризується утворенням розгалужених макромолекул. Тому сильно змінною характеристикою затверджуючого связуючого є його в'язкість. Початковими даними для ідентифікації процесу зміни в'язкості связуючого є кінетичні моделі, що задаються співвідношеннями (1.5), (1.6) і (1.8).

Як приклад розглянемо ідентифікацію кінетичної моделі в'язкості связуючих, заданої співвідношенням (1.8). У цьому співвідношенні невідомими емпіричними константами (вектором параметрів $C_i, i=1, 2, 3$) K, a і k . Для їх визначення необхідно мати дані (2.2), що встановлюють зв'язок в'язкості від часу для різних значень температури і початкової концентрації реакційних груп x . Для контролю в'язкості затверджуючих связуючих використовуються ротаційні віскозиметри або спеціальні прилади - гелъметри. Типові криві зміни в'язкості мають вигляд, показаний на рис 2.1.

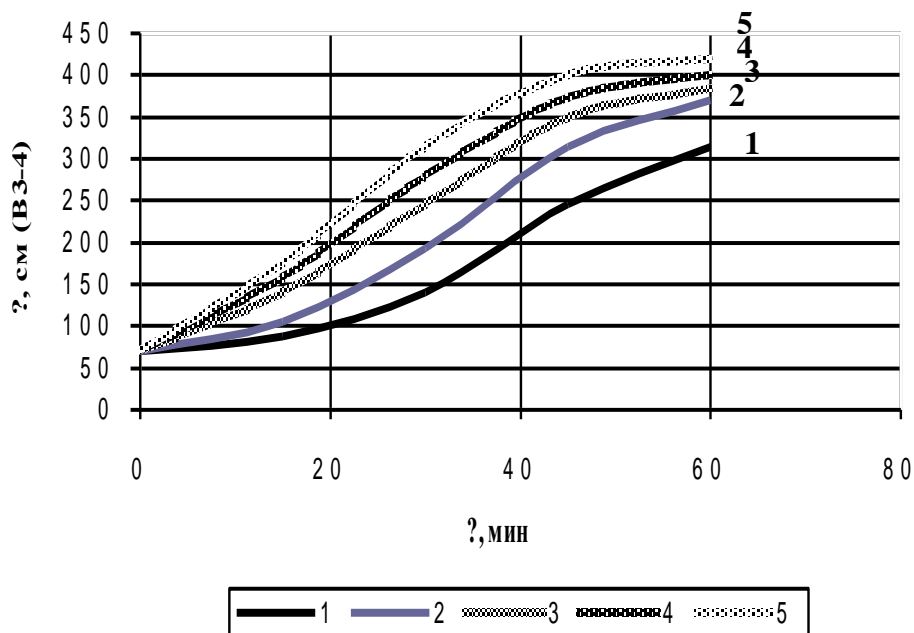


Рисунок 2.1 - Залежність в'язкості затверджуючого связуючого від часу витримки при температурах T : η – в'язкість, τ – час (1- $T = 70^\circ\text{C}$; 2- 80°C ; 3- 90°C ; 4- 110°C ; 5- 120°C).

Підставляючи дані (рис. 2.1) і кінетичну модель початкового етапу затвердіння (1.8) в рівність (2.9) систему трьох нелінійних рівнянь для визначення трьох невідомих параметрів. Значні спрощення кінцевих співвідношень виходить при використанні лінеаризованих кінетичних моделей. З цією метою можна прологарифмувати (1.8) і лінійні співвідношення логарифмів шуканих параметрів:

$$\ln \eta = \ln K + a \ln x_0 t + a \ln k \quad (2.12)$$

Підставляючи (2.12) в (2.9), систему трьох рівнянь щодо трьох невідомих $\ln k$, $\ln K$ і a :

$$\sum_{j=1}^N \ln \eta_j - \eta_j \ln k = 0;$$

$$\sum_{j=1}^N \ln \eta_j - \eta_j \ln K + C \ln k = 0; \quad (2.13)$$

$$\sum_{j=1}^N \ln \eta_j - \eta_j A = 0;$$

де $F_j = D + AB_j + AC;$ $B_j = \ln(x_0 t_j);$

$D = \ln K;$ $C = \ln k;$ $A = a.$

З рішення (2.13) для кожної досліджуваної температури $T_i (i = \overline{1, N})$ набудемо значення $a = A$; $K(T_i) = e^D$; $k(T_i) = e^c$.

Константи K і k задаються співвідношеннями (1.9) і (1.10). Для визначення енергії активації і передекспоненціальних множників необхідно лінеаризувати (1.9) і (1.10) для кожної температури T_i :

$$\ln K_i = \ln K_0 - E/RT_i \quad (2.14)$$

$$\ln k_i = \ln k_0 - U/RT_i; \quad i = \overline{1, n}. \quad (2.15)$$

Системи (2.14) і (2.15) складаються з n лінійних рівнянь кожна відносно невідомих $\ln K_0$, $\ln k_0$, E , U . Для рішення цих систем можливо використання програми.

Отже, визначивши енергії активації E і U , передекспоненти k і k_0 , постійну a , можна записати кінетичну модель початкового етапу затвердіння зв'язуючого у вигляді

$$\eta = K_0 e^{-\frac{U}{RT}} \left(x_0 t \cdot k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \right)^a. \quad (2.16)$$

Кінцевий етап процесу затвердіння характеризується і розвитком тривимірної сітки. Основними параметрами, що характеризують кінцевий етап затвердіння, є в'язкопружні і пружнопластичні характеристики зв'язуючого, термохімічні ефекти і масовтрати (для зв'язуючих, затверджуючихся по реакції поліконденсації).

Для дослідження відносної зміни в'язкопружних властивостей затверджуючих зв'язуючих часто використовується метод крутильного маятника. Він заснований на визначенні динамічного модуля і показника механічних втрат нитки, просоченої затверджуючим зв'язуючим і що здійснює

вільні крутильні коливання. В'язкопружні характеристики матеріалу нитки визначається компонентами комплексного модуля

$$G^* = G^{(1)} + i G^{(2)} \quad (2.17)$$

де G^* - комплексний модуль ;

$G^{(1)}$ - пружний модуль при зрушенні;

$G^{(2)}$ - модуль механічних втрат при зрушенні.

Пружний модуль характеризує пружнозапаслеву енергію і визначається по формулі

$$G^{(1)} = \frac{4\pi^2 J}{P^2} \cdot K, \quad (2.18)$$

де J - момент інерції маятника;

P - період вільних затухаючих коливань;

K - форми зразка.

Φ форми для циліндричного зразка визначиться

$$K = 32 l / \pi d^4,$$

де l і d - довжина і діаметр зразка.

Модуль механічних втрат характеризує енергію Q , що розсіюється при деформації, і визначається

$$G^{(2)} = G^{(1)} \operatorname{tg} \delta \quad (2.19)$$

де $\operatorname{tg} \delta$ - тангенс кута механічних втрат.

Для визначення $\operatorname{tg} \delta$ використовується співвідношення

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{1}{\pi} \ln \frac{A_i}{A_{i+1}}, \quad (2.20)$$

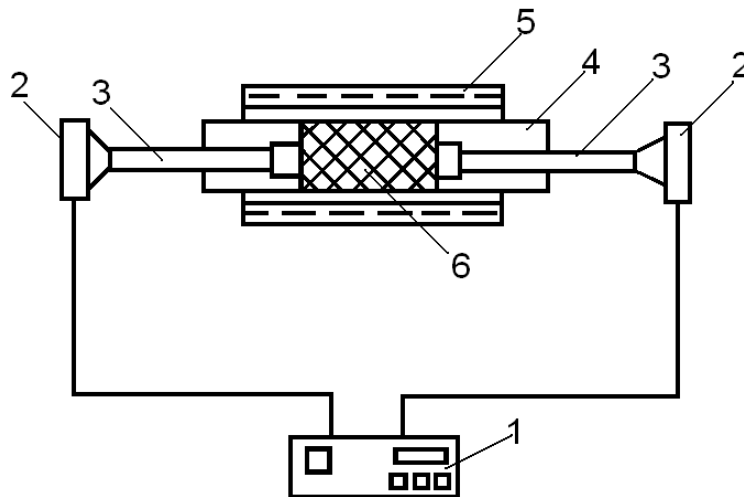
де A_i і A_{i+1} – відповідно i -та і $i+1$ амплітуди вільних затухаючих коливань.

Якщо геометрична форма і розміри зразка в процесі випробувань не змінюються, то в якості параметра затвердіння можна використовувати як відносну зміну пружного модуля при

$$\beta \equiv \delta G = \frac{G_t^{(1)}}{G_{t_0}^{(1)}} = \frac{Pt_0^2}{Pt^2}, \quad (2.21)$$

де t_0 і t - початковий і теперішній моменти випробувань.

Для визначення в'язкопружних характеристик затверджуючого зв'язуючого можливо використання ультразвукових коливань. В цьому випадку схема випробувань показана на рис.2.2.



1 - прилад типу УК-10П; 2 - ультразвукові перетворювачі; 3 - хвилеводи; 4 - кварцева трубка; 5 - нагрівач; 6 – затверджуючи композиція.

Рисунок 2.2 - Схема за визначенням швидкості розповсюдження ультразвуку

Як зразок використовується композиція, що складається з P об'ємних долей армуючих елементів і (1-P) об'ємних долей связуючого. Динамічний модуль затверджуючої композиції можна визначити по формулі

$$E = \rho V^2, \quad (2.22)$$

де ρ - об'ємна щільність композиції;

V - швидкість розповсюдження ультразвука.

Швидкість розповсюдження ультразвука визначається

$$V = L / (\tau - \tau_m), \quad (2.23)$$

де L - довжина зразка;

τ - зміряний час проходження ультразвука;

τ_m - "мертвий" час.

Для визначення "мертвого" часу використовується співвідношення

$$\tau_m = \frac{\tau_1 - \tau_2}{\frac{L_2}{L_1} - 1},$$

де τ_1 і τ_2 - час проходження ультразвука при довжині зразка L_1 і L_2 відповідно.

В якості параметра затвердіння можна використовувати як відносну зміну динамічного модуля, який для незначної зміни щільності связуючого можна записати у вигляді

$$\beta \equiv \delta E = \frac{E_t}{E_{t_0}} = \frac{\tau_0 - \tau_m}{\tau_0 - \tau_m}, \quad (2.24)$$

де t_0 і t - початковий і теперішній моменти часу.

Отже, проводячи дослідження процесу затвердіння при різних температурах, по формулах (2.24) визначимо зміну параметра β залежно від часу затвердіння.

Однією з важливих характеристик процесу затвердіння є теплові ефекти. Для дослідження теплових ефектів використовується диференціальний термічний аналіз. З цією метою використовується диференціальна термопара, що має два термоспая. У кожному із спаїв виникає ЕРС, назустріч один одному. При цьому вимірювальний прилад фіксує різницю ЕРС, а, отже, перевищення температури одного термоспая температури іншого спаю. Якщо один термоспай помістити в ємкість з імітатором зв'язуючого (олігомер без затверджувача), а інший - в ємкість з зв'язуючим і нагрівати їх за однакових умов, то при активізації процесу утворення тривимірної молекулярної сітки температура затверджуючого зв'язуючого буде відмінною від температури імітатора. Вимірювальний прилад реєструватиме різницю цих температур.

Точність виміру різниці температур багато в чому залежить від ідентичності кількості суміші в обох, від збігу геометрії, місця розташування спаїв термопари. Для фіксації місцеположення термоспаїв вони повинні бути закріплені по центру.

Досліди з використанням диференціальної термопари можна проводити як при постійній температурі, так і при постійній швидкості нагріву (див. рис. 2.3.).

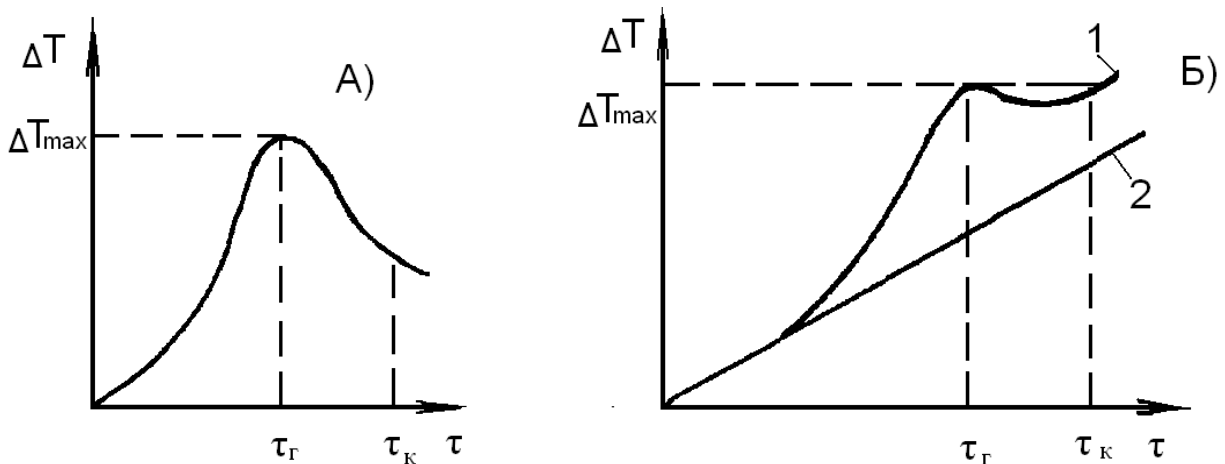


Рисунок 2.3 - Кінетичні криві екзотермічного ефекту процесу затвердіння связуючих при постійній температурі - А і заданій швидкості нагріву - Б(1 - крива ефекту; 2 - крива нагріву; τ_r - час гелеутворення; τ_k - кінцевий час тепловиділення).

З аналізу кривих (рис. 2.3) виходить, що метод диференціальної термопарі ефективний для опису процесів, що відбуваються в кінці першого етапу і початку другого етапу. Кінцева стадія затвердіння, що характеризується дифузійними і стеричними обмеженнями, обумовлює незначні теплові ефекти, і не достатньо ефективно оцінюється методами диференціальної термопарі.

При оцінці теплоти реакції виходять з рівняння розповсюдження температурного поля з врахуванням об'ємних джерел тепла:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{C_p} \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (2.25)$$

де T - температура связуючого;

a - коефіцієнт теплопровідності;

C_p - питома теплоємність;

q - питома теплота реакції.

Розповсюдження температурного поля за об'ємом імітатора связуючого (немає процесу затвердіння) описується рівнянням

$$\frac{\partial T_u}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (2.26)$$

Вважаючи, що в процесі затвердіння значення a і C_p трохи змінюються і віднімаючи з (2.25) рівняння (2.26),

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial x^2} + \frac{1}{C_p} \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (2.27)$$

де ΔT - диференціальної термопари.

Після інтеграції (2.27)

$$q \cong \frac{8a C_p S}{h^2}, \quad (2.28)$$

де h - товщина затверджуючої композиції;

$$S \cong \int_0^{\infty} \Delta T|_{x=h/2} dt$$

$S(t)$ - площа, поміщена між віссю часу і диференціальною термограмою (див. рис. 2.3).

Отже, питома теплота (2.28) ефективно описує процес затвердіння связуючих і може бути визначальним параметром

$$\beta(t) \equiv q(t) \quad (2.29)$$

При затвердінні связуючих по реакції поліконденсації відбувається виділення низькомолекулярних летючих речовин. Процес виділення летючих також характеризує ступінь затвердіння связуючих. Для дослідження масовтрат в процесі затвердіння використовується термогравіметричний аналіз. Суть його полягає в безперервному контролі за зміною маси затверджуючої навіски связуючого при постійній температурі або постійній швидкості нагріву.

Характерні криві зміни маси затверджуючої навіски фенолформальдегідної смоли СФ-010, з отверджувачем гексаметилентетраміном (ГМТА) представлені на рис. 2.4.

Сумарна зміна маси зразка $m(T, t)$ складається з суми втрат за рахунок випаровування розчинника $m_c(T, t)$ і виділення летючих реакції поліконденсації $m_n(T, t)$:

$$m(T, t) = m_c(T, t) + m_n(T, t) \quad (2.30)$$

З аналізу (2.30) виходить, що процес поліконденсації характеризує другий член правої частини $m_n(T, t)$. Тому необхідно знайти явну залежність цього члена від температури і часу процесу. Для цього необхідно продиференціювати (2.30) за часом і, використовуючи основну гіпотезу формальної кінетики, представити сумарну швидкість масовтрат у вигляді

$$\frac{\partial m}{\partial t} = k_c (m_c^{np} - m_c) + k_n (m_n^{np} - m_n) \quad (2.31)$$

де m_c^{np} і m_n^{np} - граничні масовтрати за рахунок випаровування розчинника і виділення низькомолекулярних продуктів реакції поліконденсації відповідно.

Після інтеграції (2.31)

$$m(T, t) = m_c^{np} (1 - e^{-k_c t}) + m_n^{np} (1 - e^{-k_n t}) \quad (2.32)$$

Використовуючи дані, представлені на рис. 1.3., методами регресійного аналізу, нескладно набути наступного значення постійних у формулах (2.31) і (2.32):

$$m_c^{np} = 28 \% \quad k_c = k_{c(0)} e^{-\frac{E_c}{RT}} = 1,54 \cdot 10^3 \cdot e^{-\frac{6030}{T}} ;$$

$$m_n^{np} = 19,8 \% \quad k_n = k_{n(0)} e^{-\frac{E_n}{RT}} = 7,15 \cdot 10^3 \cdot e^{-\frac{31086}{T}}$$

На рис. 2.5. представлені криві, одержані розрахунком по співвідношеннях (2.31) і (2.32), а також значення для температури 90°C. Зіставлення розрахункових і значень свідчить про можливість практичного використання вказаного підходу.

Враховуючи (2.31) і (2.32) критерію ступеня затвердіння можна прийняти як масовтрати, обумовлені виділенням низькомолекулярних продуктів за рахунок реакції поліконденсації

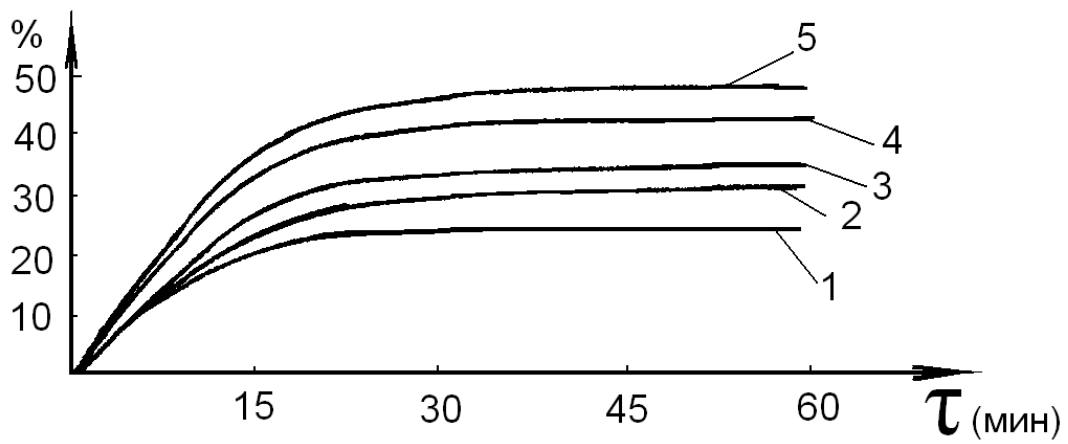
$$\beta \left(\frac{m_n}{m_n^{np}} \right) = m_n \left(1 - e^{-k_n t} \right) \quad (2.33)$$

Співвідношення (2.21), (2.24), (2.29) і (2.33) параметричний описують різні стадії затвердіння зв'язуючих. Приймаючи для них кінетичну модель в найбільш загальному вигляді (1.19), розглянемо методику визначення параметрів k , C і ξ .

Інтегруючи (1.19) по β в межах від нуля до β і за часом в межах від нуля до t ,

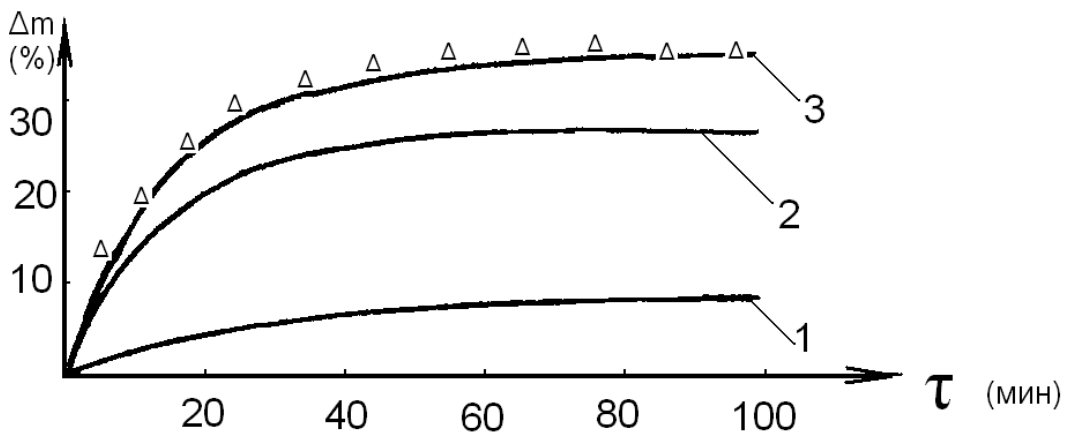
$$e^{k\delta t} = \frac{(1 + C\beta)^{\gamma-1} \cdot (1 - \gamma\beta)^{\gamma+1/C}}{(1 - \beta)^{\gamma C}} \quad (2.34)$$

де $\delta = (1 + C)(1 - \gamma)(\gamma + C)$.



1 - температура 70°C; 2 - 80°C; 3 - 90°C; 4 - 110°C; 5 - 120°C

Рисунок 2.4 - Залежність відносної зміни маси затверджуючого зв'язуючого (СФ-010 + ГМТА) в ізотермічних умовах



1 - m_n ; 2 - m_c ; 3 - m ; - значення

Рисунок 2.5 - Криві сумарних масовтрат і їх складових

Після логарифмування (2.34) і нескладних перетворень

$$t = A \ln(1 + C\beta) + B \ln(1 - \gamma\beta) - D \ln(1 - \beta) \quad (2.35)$$

де $A = C(1 - \gamma) / k \delta$; $B = \gamma(1 + C) / k \delta$; $D = (\gamma + C) / k \delta$.

Для (2.35) сумарна квадратична нев'язка матиме вигляд

$$Q_{\text{сум}} = \sum_i [A \ln(1 + C\beta_i) + B \ln(1 - \gamma\beta_i) + D \ln(1 - \beta_i)] t_i^2, \quad (2.36)$$

де $\vec{C} = [A, B, D]$.

Зажадавши виконання для (2.36) умов (2.7) і використовуючи (2.9) набудемо значення A , B і D , по яких просто набути значення C , γ і k .

Наприклад, для $\beta(t)$, прийнятому у вигляді (2.33), викладена методика дозволила набути наступного значення

$$\begin{aligned} C &= 1,677; \\ \gamma &= 1,040; \\ k &= 0,1036 \cdot 10^{22} e^{-17898/T} \end{aligned} \quad (2.37)$$

де T - абсолютна температура.

Розрахункове завдання №1 у додатку 1.

3. Ущільнення пористих армованих композиційних матеріалів з газової фази

3.1. Пориста структура композиційного матеріалу

Композиційні матеріали є неоднорідними тілами, що мають розгалужену пористу структуру. При цьому армуючі елементи можуть бути міцно між собою пористим матеріалом матриці, можуть утворювати жорсткий каркас, а також можуть бути окремими нескріплюючими частинками у вигляді зерен, коротких або безперервних волокон.

Композиційні матеріали з пористою матрицею виходять, наприклад, процесів карбонізації вуглепластиків на основі фенолоформальдегідних зв'язуючих. Для таких композиційних матеріалів характеристики пористої структури відповідають класифікації М.М. Дубініна. В рамках цієї класифікації виділяють три типу пор:

- 1) мікропори, що мають ефективний радіус $r < 10^{-9}$ м;
- 2) перехідні пори, $r = 10^{-9} \dots 10^{-7}$ м ;
- 3) макропори, $r > 10^{-7}$ м.

Композиційні матеріали на основі жорстких каркасів формуються на основі жорстких з вуглецевих волокон або вуглецевих жгутів з утворенням структур типу 3D, 4D і т.п. До подібних композитів можна віднести матеріали з об'ємносплеченими або об'ємнотканими армуючими каркасами. Такі армуючі каркаси мають подвійну структуру пор. Армуючі елементи каркасів (вуглецеві , жгути або вуглецеві нитки мають мікропори, перехідні пори і макропори. Безпосередньо каркас має транспортні пори, ефективний радіус яких може знаходитися в межах від 10^{-4} до 10^{-2} м. Така подвійна пориста структура робить якісний вплив на процес газофазного ущільнення.

Композиційні матеріали, газофазним ущільненням початковий незв'язаних частинок у вигляді зерен, коротких або безперервних волокон добре описуються глобулярною моделлю. Структура армуючих елементів таких матеріалів виходить шляхом пресовки сухих порошоків, коротких або безперервних волокон, а також намотування сухих вуглецевих волокон на формуюче облямовування. Основними параметрами глобулярної моделі діаметр глобул (d) і число контактів глобули з сусідніми глобулами (n).

У будь-якій корпускулярній системі проміжки між частинками утворюють звивисту систему пор з розширеннями, що чередуються, із звуженнями. Така корпускулярна система може описуватися однорідною моделлю, що має постійні параметри d і n , або неоднорідної, для якої вказані параметри змінні. При цьому для матеріалів з формою частинок, відмінною від сферичної, вводиться коефіцієнт форми.

Для глобулярної моделі відносна об'ємна пористість безпосередньо пов'язана із ступенем армування співвідношенням

$$\varepsilon = 1 - \mu$$

де ε - відносна об'ємна пористість; μ - об'ємний ступінь армування.

При однакових діаметрах волокон всіх напрямів і відстані між найближчими точками перетинів двох сусідніх волокон, рівним h , об'ємний ступінь армування задається формулою

$$\mu = \mu_{кр} \left(\frac{1}{1 + h/d} \right)^2,$$

де $\mu_{кр}$ - об'ємний ступінь армування для ідеалізованого укладання волокон;
 d - діаметр волокон.

Реальні композиційні матеріали є системою з багатьма складними каналами, що розрізняються за розмірами і формою. Тому неможливо дати точний опис реальної пористої структури. Для її наближеного виразу використовують якісні і кількісні характеристики.

Основними якісними характеристиками пористої структури матеріалів :

- форма поверхні пори;
- конфігурація поперечного перетину;
- профіль пори в подовжньому розрізі;
- звивистість порового каналу;

- взаємне з'єднання пор;
- взаємне розташування пор або елементів каркаса тіла;
- зв'язаність елементів між собою;
- мікрорельєф поверхні стінок пор.

Форма поверхні пори визначається елементами каркаса тіла. Стінки пори, можуть бути плоскими або криволінійними (сферичними, циліндровими, еліптичними і т.д.).

Поперечний перетин пори в елементах простої форми має складну конфігурацію. Перетин реальної пори може наближатися до круга, еліпса, многогранника з плоскими або криволінійними гранями. Площа і форма перетину значно змінюються уздовж осі пори.

Профіль пори в подовжньому розрізі може бути трубчастим, четочним (із звуженнями і розширеннями), сфероїдальним.

Звивистість порового каналу визначається конфігурацією її осі, яка в загальному випадку буває дуже складною. Звивистість призводить до того, що дійсний шлях дифундуючої речовини виявляється більше довжини найпористішого тіла. За інших рівних умов матеріал з менш звивистими порами володіє кращими масопроводними властивостями.

По взаємному розташуванню пори діляться на відкриті з обох боків, плужкові і закриті. Якщо відкриті і плужкові пори заповнюються при ущільненні з газової фази, то закриті залишаються без зміни.

По взаємному розташуванню пор (або елементів тіла) розрізняють впорядковані структури, коли пори (елементи) орієнтовані певним чином по відношенню до поверхні тіла одна до іншої, і нерегульовані, коли розташування пор (елементів) хаотичне.

По критерію зв'язаності розрізняють тіла з неприйнятною і змінною структурою. Тіла із змінною структурою є шарами сипкого матеріалу. У звичайних композиційних матеріалах не використовуються армуючі елементи із змінною структурою.

Мікрорельєф поверхні стінок пор визначається властивостями армуючих елементів тіла і способами їх формування.

Найважливішими кількісними характеристиками пористої структури тіла :

- загальна пористість;
- радіус пори;
- розподіл пор за розмірами;
- питома поверхня;
- коефіцієнт звивистості пор;
- масопровідність пористої структури.

Загальна пористість визначає сумарний об'єм відкритих пор всіх розмірів в одиниці об'єму або маси тіла і вимірюється відповідно в $\text{м}^3/\text{м}^3$ або $\text{м}^3/\text{кг}$. Об'ємна пористість змінюється в межах від нуля до одиниці.

Радіус пори - умовне поняття, використовуване для оцінки розмірів пор. Під радіусом пори розуміють або умовний радіус циліндричних пор, або відношення об'єму пори до її поверхні.

Розподіл пор за розмірами задається інтегральною або диференціальною функціями розподілу. Інтегральна функція дає відносно пор, що мають радіус менше або рівний поточному r

$$\varepsilon_r = F(r) \quad (3.1)$$

де $F(r)$ - інтегральна функція розподілу пор по радіусах.

Похідна по радіусу від функції $F(r)$ називається диференціальною функцією розподілу або щільності розподілу пор за розмірами

$$f(r) = dF(r)/dr \quad (3.2)$$

Враховуючи (3.1) і (3.2) загальна пористість визначається наступним інтегралом

$$\varepsilon = \sum_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{dF}{dr} dr \quad (3.3)$$

Для визначення функцій розподілу пор за розмірами використовуються сорбційні методи і метод ртутної порометрії. Сорбційним методом можна зміряти розмір пор в межах від $2 \cdot 10^{-9}$ м до $5 \cdot 10^{-8}$ м, а ртутним - від 10^{-6} м до 10^{-9} м;

Питома поверхня $S_{\text{уд.}}$ визначається як сумарна поверхня стінок пор в одиниці об'єму тіла або в одиниці маси тіла і має розмірність відповідно $\text{м}^3/\text{м}^3$ або $\text{м}^2/\text{кг}$. Питома поверхня залежить від пористості ε , розміру пор і форми елементів скелета тіла. Визначення питомої поверхні ґрунтується, найчастіше, на знаходженні об'єму сорбованих молекул деякого газу або пари (азоту), покриваючих всю поверхню пір шаром в одну молекулу. Знаючи об'єм моношару, можна розрахувати величину питомої поверхні

$$S_{\text{уд.}} = \frac{C_{\text{м}}}{M} N_{\text{А}} A_{\text{м}} \cdot 10^3 \quad (3.4)$$

де $C_{\text{м}}$ - величина заповнення моношару (1 кг сорбату на 1 кг твердого тіла);

M - молекулярна маса сорбату;

$N_{\text{А}}$ - число Авогадро;

$A_{\text{м}}$ - площа поперечного перетину молекули сорбату.

Коефіцієнт звивистості рівний відношенню довжини порового каналу до відстані між даними крапками по прямій.

Звичайно коефіцієнт звивистості задається співвідношенням

$$\chi = \frac{d\ell}{dx}, \quad (3.5)$$

де l і x - відстань осі пори, і по нормалі до поверхні тіла відповідно.

Масопроводність пористої структури характеризує розподіл дифундууючої речовини за об'ємом тіла. При цьому розрізняють ізотропні структури, що характеризуються подібністю масоопровідних властивостей по всіх напрямках, і анізотропні різні коефіцієнти масоопровідності, що мають, по окремих напрямках.

Ізотропною масоопровідністю володіють структури з неврегульованим розташуванням елементів скелета тіла, анізотропною - впорядковані структури, що мають регулярно укладені елементи, сумірні розмірами тіла.

При ущільненні пористих матеріалів з газової фази найважливіше значення має транспортування реагуючого газу по його пористій структурі. Транспорт газу по пористій структурі визначається процесами дифузії і кінетикою його взаємодії з поверхнею пор.

Дифузія може бути вільною або кнудсеновою. Яка обумовлює транспорт газу, залежить від співвідношення середньої довжини вільного пробігу молекул і діаметру пори. Якщо довжина вільного пробігу молекул набагато більше діаметру пор, тобто $\lambda/d_n \gg 1$, то має місце кнудсеновська дифузія; коли дотримується відношення $\lambda/d_n \ll 1$ вільна дифузія; при $\lambda/d_n = 1$ механізм - змішаний.

При вільній дифузії газу розрізняють нормальну дифузію, що відбувається у відкритих з обох кінців порах і односторонню (стефанівську) - в закритих з одного кінця порах.

Стефанівська дифузія враховує виникаюче в цих умовах конвективний газу.

У молекулярно-кінетичній теорії газів даються наступні рівняння для розрахунку середньої довжини вільного пробігу молекул

$$\lambda = \frac{kT}{1,41d_{\text{эф}}^2 \pi P \left(+ C/T \right)} = \frac{a_1 T}{P \left(+ C/T \right)} \quad (3.6)$$

де k - постійна Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К);

R - універсальна постійна (8,314 Дж/моль К);

P - тиск газу;

$d_{\text{эф}}$ - ефективний діаметр молекул газу;

C – постійна Сезерленда, що враховує вплив температури на середню довжину вільного пробігу молекул;

m , M - маса молекули і молекулярна маса ($M = m \cdot N_A$).

У суміші різних газів довжина вільного пробігу молекул визначається формулою Максвела

$$\bar{\lambda}_A = \frac{1}{\pi \left(n_A \sigma_A^2 \sqrt{2} + n_B \sigma_{AB}^2 \sqrt{1 - \frac{M_A}{M_B}} + n_C \sigma_{AC}^2 \sqrt{1 + \frac{M_A}{M_C}} + \dots \right)}, \quad (3.7)$$

де $\sigma_{AB} = 0,5(\sigma_A + \sigma_B)$; $\sigma_{AC} = 0,5(\sigma_A + \sigma_C)$;

$\sigma_A, \sigma_B, \sigma_C$ - діаметри молекул газів А, В, С ...;

M_A, M_B, M_C - маси молекул газів А, В, С ...;

n_A, n_B, n_C - число молекул газів в 1 см^3 .

$$n = 9,656 \cdot 10^{18} P/T$$

де P - тиск, Па.

Згідно кінетичної теорії газів коефіцієнт нормальної дифузії рівний

$$D = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \cdot v \quad (3.8)$$

де v - швидкість руху молекул, $v = 145,51(T/M)^{0,5}$.

Коефіцієнт дифузії в порах (обмежений коефіцієнт дифузії), що визначає дифузійний опір пористого середовища, залежить від виду дифузії.

Залежно від діаметру пори розрізняють дифузію ($d_n < 10^{-9}$ м), поверхневу дифузію ($d_n < 10^{-7}$ м), кнудсеновську дифузію ($d_n \sim 10^{-6}$ м), вільну дифузію ($d_n \sim 10^{-5}$ - 10^{-4} м).

Обмежені коефіцієнти дифузії згідно С.П. Рудобашти можна знайти з наступних рівнянь:

$$D_r^* = D_\infty e^{-\frac{E_r}{RT}} \quad \text{- для дифузії;}$$

$$D_n^* = D_\infty e^{-\frac{E_n}{RT}} \quad \text{- для поверхневої дифузії;}$$

$$D_k^* = \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \text{- для кнудсеновської дифузії;}$$

$$D_c^* = C \frac{T^{1,5-2}}{P} \quad \text{- для вільної дифузії (C - коефіцієнт залежний від природи газу).}$$

Коефіцієнт дифузії в пористому середовищі можна виразити через коефіцієнт вільної дифузії рівнянням

$$D^* = D \frac{N \pi d_n^2}{\chi 4}, \quad (3.9)$$

де N - число пор; d_n - діаметр пор; χ - коефіцієнт звивистості.

Якщо газу реалізується по механізму Кнудсена, то коефіцієнт дифузії визначається з рівняння

$$D^* = 1,27 \cdot 10^3 \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{N \cdot d_n^3}{\chi}, \quad (3.10)$$

Для розрахунку, коефіцієнтів дифузії в суміші газів Уїлк, на підставі рівняння Максвела-Стефана, просте рівняння, що дозволяє приблизно, достатньо точно визначити кінематичний коефіцієнт дифузії компоненту A_i в суміші компонентів А, В, С, Д ...:

$$D_{A_i} = \frac{1 - x_A}{\frac{x_B}{D_{A,B}} + \frac{x_C}{D_{A,C}} + \frac{x_D}{D_{A,D}} + \dots}, \quad (3.11)$$

де x_A, x_B, x_C - мольні частки компонентів А, В, С, Д ... в суміші;

D_{AB}, D_{AC}, D_{AD} - кінематичні коефіцієнти дифузії для бінарних систем А - В, А - С, А - Д ... відповідно.

Розрахунок бінарних коефіцієнтів дифузії і коефіцієнта дифузії реагенту, контролюючого швидкість дифузії в системі, можна провести, використовуючи модифіковане рівняння Бірда, Гиршефельдера і Куртісса:

$$D_{A,B} = \frac{B \cdot T^{\frac{3}{2}}}{P \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_{AB}} \left(\frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.12)$$

де $B = 1,858 \cdot 10^{-3}$; T - температура, К; P - тиск, атм;

Ω - інтеграл для дифузії;

σ_{AB} - діаметр, Å;

M_A, M_B - молекулярні маси речовин А і В.

У (3.12) діаметр задається формулою

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2},$$

де σ_A, σ_B - діаметри молекул речовин А і В, Å.

Інтеграл визначається співвідношенням

$$\Omega_{AB} = \frac{A}{\exp\left(\frac{B}{T^*}\right)} + \frac{C}{\exp\left(\frac{D}{T^*}\right)} + \frac{E}{\exp\left(\frac{F}{T^*}\right)} + \frac{G}{\exp\left(\frac{H}{T^*}\right)} \quad (3.13)$$

де $A = 1,06036$; $B = 0,15610$; $D = 0,47635$; $C = 0,19300$;
 $E = 1,03587$; $F = 1,52996$; $G = 1,76474$; $H = 3,89411$;

$$T^* = k T / \varepsilon_{AB}; \quad \varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A + \varepsilon_B)^{0,5}; \quad \varepsilon_A = 1,15 k \cdot T_K^A;$$

T_K^A - температура кипіння речовини А;

k - постійна Больцмана.

Загальна щільність середовища в окремих місцях реактора визначається сумою

$$\rho = \sum_{i=1}^N \rho_i, \quad (3.14)$$

де N - кількість компонентів в середовищі.

Виходячи з (3.14) витікає, що сумарний дифузійний п всієї парціальної щільності повинен дорівнювати нулю

$$\sum_{i=1}^N d_{iv} \vec{q}_{\text{диф.}i} = 0, \quad (3.15)$$

Умова (3.15) відповідає взаємності дифузійного компонентів середовища в одиничному об'ємі.

Сумарна продуктивність процесу хімічного гомогенного перетворення всіх речовин згідно закону збереження маси також не може змінити загальної щільності середовища в одиничному об'ємі, тому

$$\sum_{i=1}^N q_{\text{хим.}i} = 0, \quad (3.16)$$

З виконання умов збереження загальної маси в одиничному об'ємі (3.14) слідує рівність

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{U} \rho = 0. \quad (3.17)$$

Рівняння (3.17) називається рівнянням сплошності поточного середовища. Воно справедливо за умови, що поточні маси середовища не мають розривів.

Іноді рівняння (3.8) записують через молярні концентрації реагуючих речовин, які пов'язані з парціальною щільністю співвідношеннями

$$C_i = \frac{\rho_i}{M_i}, \quad (3.18)$$

де C_i - молярна концентрація; M - молекулярна маса.

Для суміші газів молярні концентрації пов'язані з парціальним тиском

$$C_i = \frac{P_i}{RT}, \quad (3.19)$$

де P_i - парціальний тиск; T - абсолютна температура; R - газова постійна ($R = 8,32$ кДж/моль град).

Підставляючи в (3.8) співвідношення (3.9) і (3.10) в (3.18), рівняння маси i -тої речовини

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \text{div } \vec{U} C_i - D_{iN} \nabla C_i = k_i \cdot C_1^{n1} \cdot C_2^{n2} \dots C_N^{nN}, \quad (3.20)$$

де $C_i = C_i(\vec{x}, t)$ - концентрація і-тої речовини;
 \vec{x} - радіус-вектор даної ;
 t - час.

У тому випадку, коли відбувається хімічна взаємодія речовин і з'являється необхідність дослідження конвективно-дифузійного кожної речовини, складається система, що містить N рівнянь типу (3.20), записаних для N концентрацій.

У разі застосування для ущільнення композитних матеріалів неізотермічних реакторів із змінними по довжині реактора тиском до рівняння (3.20) необхідно додати рівняння конвективно-дифузійного хімічної енергії, рівняння розповсюдження енергії за рахунок конвекції, дифузії, теплопровідності і випромінювання з поглинання і внутрішніх джерел, а також рівняння імпульсів. С всіх рівнянь представляє складну математичної фізики. Тому надалі розглядатиметься процес моделювання тільки ізотермічного проточного термохімічного реактора з постійним тиском. Для цих умов достатньо розглянути одне рівняння (системи рівнянь) конвективно-дифузійного маси з хімічної взаємодії компонентів газової суміші.

Інтеграція (3.20) відомими початкові і граничні умови. Початкові умови розподіл концентрації за реакційним обсягом в початковий момент часу

$$C(\vec{x}, 0) = C(\vec{x}) \quad (3.21)$$

В більшості випадків розподіл $C(\vec{x})$ приймається постійним.

Граничні умови визначають умови масообміну на межі сполучення реакційних газів і стінкою реактора. При цьому важливе значення мають умови хімічної взаємодії на межі, газопроникність межі, її шорсткість і т.д. По аналогії з теплопередачею виділяються чотири способи граничних умов.

1. Гранична умова, першого роду задає закон зміни концентрації біля поверхні твердого тіла

$$C_n(t) = f(t) \quad (3.22)$$

де $f(t)$ - деяка функція часу.

2. Гранична умова другого роду задає закон зміни щільності потоку маси біля поверхні тіла

$$-K_n \rho_0 \left. \frac{\partial C}{\partial \Pi} \right|_n = f(C) \quad (3.23)$$

де K_n - коефіцієнт масопроводності біля поверхні тіла;

ρ_0 - щільність твердого тіла, що здається;

Π - нормаль до поверхні тіла.

3. Гранична умова третього роду припускає, що щільність потоку маси в зовнішньому середовищі біля поверхні тіла виражається лінійним законом

$$-K_n \rho_0 \left. \frac{\partial C}{\partial \Pi} \right|_n = \beta (C_n - C_\infty) \quad (3.24)$$

де β - коефіцієнт масовіддачі; C_n - концентрація поверхні тіла.

4. Гранична умова четвертого роду виражає рівність потоків маси на межі сполучення двох середовищ з різною масопроводністю

$$K_n^1 \rho_0^1 \left. \frac{\partial C^1}{\partial \Pi} \right|_n = K_n^2 \rho_0^2 \left. \frac{\partial C^2}{\partial \Pi} \right|_n, \quad (3.25)$$

де 1 і 2 - індекси, що характеризують перше і друге середовища.

У разі потреби в рівняння (3.22) -(3.25) додаються члени, що враховують додаткові потоки. Наприклад, термодифузійні або молярні потоки, потоки за рахунок хімічних гетерогених процесів і т.п.

При ущільненні пористих тіл з газової фази в проточних реакторах граничні умови необхідно призначати виходячи з наявності ускладнюючих . Структура поверхні пористого матеріалу має яскраво виражену неоднорідність (див. рис. 3.1). Сумарна масова щільність потоку реакційної суміші j_{Γ} на межі складається з суми

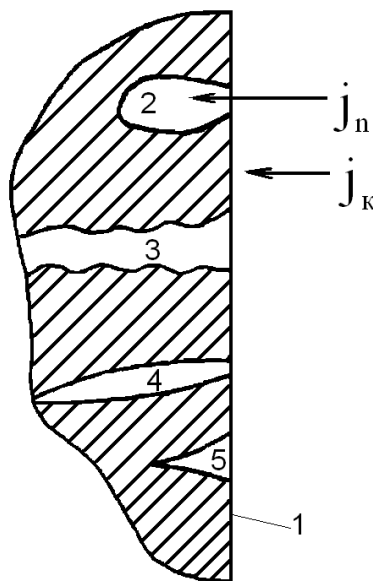
$$j_{\Gamma} = q_{\Pi} j_{\Pi} + (1 - q_{\Pi}) j_{\kappa} \quad (3.26)$$

де q_{Π} - коефіцієнт відносної пористості поверхні, m^2/m^2 .

У (3.26) щільність потоку реакційної суміші на каркас визначиться

$$j_{\kappa} = D \left. \frac{\partial C}{\partial \Pi} \right|_{\Gamma} = q_{\Gamma \text{ хім.}}, \quad (3.27)$$

де D - коефіцієнт дифузії; $q_{\Gamma \text{ хім.}}$ - швидкість гетерогенної хімічної реакції.



1 - поверхня; 2 - пляшкоподібна пора; 3 - четочна; 4 - трубчаста; 5 - V-образна; 6 - безпористий каркас; (j_p і j_k щільність потоків реакційної суміші в пори і на каркас відповідно).

Рисунок 3.1 - Розріз поверхні пористого тіла

Якщо швидкість реакції задається першим порядком, то співвідношення

$$q_{\text{Г хім}} = k^{\text{Г}} \cdot C_0 \quad (3.28)$$

де $k^{\text{Г}}$ - константа швидкості; C_0 - концентрація поверхні.

Для визначення щільності потоку реакційної суміші в об'єм пор необхідно розглянути дифузійної кінетики в порах. В умовах стаціонарності рівняння дифузійного масопереносу реагуючого газу по довжині пори записується у вигляді

$$rD \frac{d^2C}{dl^2} = 2k^{\text{Г}} f^{\text{Г}}(C), \quad (3.29)$$

де r - ефективний радіус пори; $k^{\text{Г}}$ - константа швидкості гетерогенної реакції на поверхні пори; $f^{\text{Г}}(C)$ - кінетична функція гетерогенних процесів.

Для рівняння (3.29) граничними умовами будуть

$$\begin{aligned} C|_{l \rightarrow \infty} &= 0 \\ C|_{l=0} &= C_0 \end{aligned} \quad (3.30)$$

У цих співвідношеннях перша умова вимагає нульової концентрації в кінці нескінченно довгої пори, друге - умови на поверхні, причому C_0 - концентрація реагенту біля входу в пору.

В разі лінійності функції $f^{\text{Г}}(C) \equiv C$ рівняння (3.28) буде звичайним лінійним диференціальним рівнянням другого порядку. Його рішення запишеться у вигляді

$$C = C_1 e^{k_1 \ell} + C_2 e^{k_2 \ell}, \quad (3.31)$$

де C_1, C_2 - довільні постійні, визначувані із залученням співвідношень (3.29); k_1, k_2 - коріння характеристичного рівняння

$$k_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{2k^r}{r \cdot D}}$$

Для визначення довільних постійних використовуються граничні умови (3.30).

З першої умови (3.30) виходить, що $C_1 = 0$, а з другого – $C_2 = C_0$. Тоді рішення (3.31) запишеться у вигляді

$$\tilde{N} = \tilde{N}_0 \dot{a}^{-\sqrt{\frac{2k^a}{rD}} \ell}, \quad (3.32)$$

Дифузійний потік в пору задається першим законом Фіка

$$j_n = DF \left. \frac{dC}{d\ell} \right|_{\ell=0}, \quad (3.33)$$

де $F = \pi r^2$ площа поперечного перетину пори.

Диференціюючи (3.31) по ℓ і підставляючи в рівняння (3.33),

$$j_n = -\pi r^2 C_0 D \sqrt{\frac{2k^r}{r \cdot D}} = -\pi C_0 \sqrt{2k^r r^3 D}. \quad (3.34)$$

З (3.34), (3.28) і (3.27) сумарна масова щільність потоку на межі, задана рівнянням (3.26), визначатиметься співвідношенням

$$j_r = C_0 \left[k - q_n \bar{k}^r - \pi q_n \sqrt{2k^r r^3 D} \right] \quad (3.35)$$

Рівняння (3.35) задає стік реакційного газу на поверхні пористого тіла. Очевидно, що концентрація газового реагенту у поверхні змінюватиметься до тих пір, поки швидкість дифузії з об'єму реактора і стоку відрізнятимуться один від одного. З часом поверхні встановиться стаціонарна концентрація реакційного газу, а швидкість дифузії і стік будуть рівні. Якщо прийняти лінійний закон зміни концентрації від ядра реактора до поверхні, то градієнт концентрації визначиться виразом

$$\frac{dC}{d\Pi} = (C - C_0) \frac{1}{\delta}, \quad (3.36)$$

де δ - товщина дифузійного шару; Π - нормаль до поверхні.

Умова стаціонарності запишеться у вигляді

$$D \frac{dC}{d\Pi} = j_r, \quad (3.37)$$

Підставляючи (3.35) і (3.36) в (3.37), співвідношення між концентраціями в ядрі потоку і поверхні реактора:

$$C_0 = \beta C / \left[k - q_n \bar{k}^r - \pi q_n \sqrt{2k^r r^3 D} \right] \quad (3.38)$$

де $\beta = D/\delta$ - константа швидкості дифузії.

Зв'язок (3.28) є кінцевим результатом методу рівнодоступних поверхонь Франк-Каменецкого, уточненим двохпотоким наближенням для пористих тіл.

Рішення системи (3.20) для газотермічних процесів, заданих схемою (3.10), спричиняє за собою значні математичні труднощі.

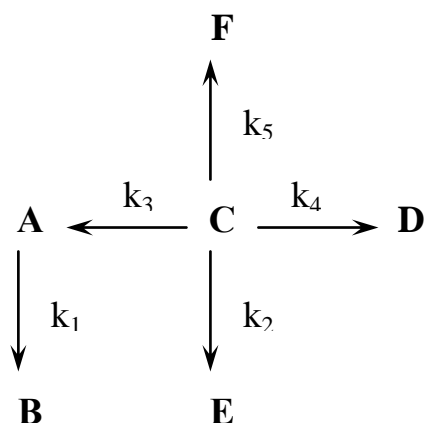
Розрахункове завдання №2 у додатку 2.

3.2. Визначення констант швидкостей гомогенних процесів.

Для визначення констант швидкостей гомогенних процесів необхідно побудувати деякий алгоритм, що враховує концентрацію реакторних газів на різні моменти часу. У будь-якому проточному стаціонарному реакторі час протікання реакцій безпосередньо зв'язаний і однозначний визначається швидкістю транспорту реакційної газової суміші. Отже, відбираючи проби в різних по довжині реактора, концентрації на різні моменти часу протікання реакцій. Такий спосіб відбору проб ідентичний відбору проб в замкнутому реакторі на різні моменти часу.

Під замкнутим реактором розуміється нагрітий реакційний простір, в якому в початковий момент часу t_0 уприснуто відому кількість початкових реагентів; Кінетична модель такого реактора описує нестационарний процес хімічних перетворень, заданих відомою структурною схемою.

Для процесу об'ємного піролізу метану структурна схема задається співвідношеннями (3.20), яку у формалізованому вигляді можна записати



де k_i - константи швидкостей утворення вказаних стрілками продуктів;

A – CH_4 ; C – C_2H_2 ; B – CH_3 E – C_2H ; D – C^{TB} ; F – C_4H_2 .

Н а - початкова кількість речовини А, а, х, b, e, d, f - кількість освіченої речовини , В, Е, D і F на момент часу t відповідно.

Тоді швидкості утворення продуктів піролізу запишуться у вигляді

$$W_C = \frac{dx}{dt} = k_3(a - x - b) \quad (3.39)$$

$$W_B = \frac{db}{dt} = k_1(a - x - b), \quad (3.40)$$

де W_C, W_B - швидкості утворення продуктів С і В відповідно; t - час процесу.

Швидкості розкладання речовини А (W_{AP}) і речовини С (W_{CP}) запишуться у вигляді

$$W_{AP} = \frac{d(a+b)}{dt} = (k_1 + k_3)(a - x - b) \quad (3.41)$$

$$W_{CP} = \frac{d(a-d-e-f)}{dt} = k_3(a - x - b) - (k_2 + k_4 + k_5)(a - d - e - f) \quad (3.42)$$

Складаючи почленно (3.39) і (3.40),

$$\frac{dp}{dt} = (k_1 + k_3)(a - p), \quad (3.43)$$

де $p = x + b$.

Інтеграл (3.43) запишеться у вигляді

$$a - p = a^{-k_1+k_3} t \quad (3.44)$$

Підставляючи (3.44) в рівняння (3.42), о

$$\frac{dq}{dt} = k_3 a e^{-k_1 t} - k_{245} q, \quad (3.45)$$

де $q = x - d - e - f$; $k_{13} = k_1 + k_3$; $k_{245} = k_2 + k_4 + k_5$.

Після інтеграції (3.45) матимемо

$$q = \frac{ak_3}{k_{245} - k_{13}} \left(e^{-k_{13}t} - e^{-k_{245}t} \right) \quad (3.46)$$

Для визначення констант швидкостей k_i ($i = \overline{1, 5}$) необхідно встановити співвідношення між константами швидкостей і кількостями речовин, що беруть участь в реакції. Використовуючи для цієї мети (3.39) - (3.42), о

$$\frac{e}{f} = \frac{k_2}{k_5}; \quad \frac{e}{d} = \frac{k_2}{k_4}; \quad \frac{f}{d} = \frac{k_5}{k_4} \quad (3.47)$$

Із співвідношень (3.44), (3.46) з у (3.47) формули для визначення констант швидкостей об'ємних реакцій

$$k_1 = \frac{b}{(a+x)t} \ln \frac{a-x-b}{a}$$

$$k_3 = -\frac{x}{(a+x)t} \ln \frac{a-x-b}{a}$$

$$k_2 = \frac{e}{(e+f+d)t} \ln \frac{x-d-e-f}{k_3 a t} \quad (3.48)$$

$$k_4 = \frac{d}{(b + f + d)t} \ln \frac{x - d - e - f}{k_3 a t}$$

$$k_5 = \frac{f}{(b + f + d)t} \ln \frac{x - d - e - f}{k_3 a t}$$

Отже, визначивши на момент часу склад газів в закритому реакторі, тобто визначивши значення x , b , d , e і f , за формулами (3.48) нескладно обчислити константи швидкостей, що визначають кінетичну модель об'ємних реакцій по схемі (3.38).

При постановці практичних експериментів необхідно пам'ятати, що наявність нагрітих поверхонь ускладнює реакції гетерогенними процесами. Для зменшення впливу цього необхідно відношення об'єму реакційного простору до його поверхні забезпечувати мінімальним.

Розрахункове завдання №3 у додатку 3.

4. Кінетика процесів рідкофазного ущільнення

У класичній теорії просочення, розробленого Б.В. Дерягиним, глибина l проникнення рідини в капіляри, здійснювана по механізму суцільного меніска, визначається рівнянням

$$l^2 = 2k \frac{S_0}{\Pi^2} \sigma_{ж-г} \cos\theta \cdot t, \quad (4.1)$$

де k - коефіцієнт фільтрації, визначуваний з рівняння Дарсі;

S_0 - питома поверхня пор;

Π - пористість матеріалу;

t - час.

Рівняння (4.1) справедливо для ламінарного перебігу рідини в капілярі під дією капілярного тиску і коли перебіг рідини підкоряється закону Пуазейля, наприклад, при просоченні рідким пеком або рідкими смолами. У разі, коли просочення імпрегнатами здійснюється під впливом зовнішнього тиску, наприклад в автоклаві, для вирішення просочення використовується рівняння Дарсі

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\Delta P \cdot k \cdot F}{x\mu}, \quad (4.2)$$

де q - об'єм, що увійшов до пор імпрегната;

x - товщина матеріалу;

k - коефіцієнт проникності;

F - площа пластини;

μ - в'язкість імпрегната; ΔP - різниця тиску на межах пластини.

Коефіцієнт проникності (або фільтрації) визначається по формулі Лейбензона

$$k = \frac{Q \cdot \mu \cdot L}{\Delta P \cdot F}, \quad (4.3)$$

де Q - витрата рідини; L - довжина пластини.

Вважаючи процес ізотермічним і пористість однакової у всьому об'ємі, визначимо різницю тиску на межі пластини у вигляді

$$\Delta P = P_{\text{нар}} + P_{\text{кап}} - P \quad (4.4)$$

де $P_{\text{нар}}$ - зовнішній тиск; $P_{\text{кап}}$ - капілярний тиск; P - протитиск у середині пластини.

У (4.4) протитиск можна визначити із закону Бойля-Маріотта

$$P_0 \cdot F \cdot L \cdot \Pi = P \cdot F \cdot L \cdot \Pi \cdot (1 - x/\alpha), \quad (4.5)$$

Із закону (4.5) виходить

$$P = \frac{P_0}{1 - \delta}, \quad (4.6)$$

де $\delta = x/\alpha$.

Після підстановки ΔP у рівняння Дарсі (4.2), його послідовного диференціювання за початкових умов $t = 0$ і $\delta = 0$,

$$\left(\frac{1 - \alpha}{2}\right)^2 z^2 - \alpha \left(-\alpha\right) + \ln \left(-z\right) = \frac{P_n + P_k}{\mu L^2 \cdot \Pi_0} t, \quad (4.7)$$

де $\alpha = \frac{P_0}{P_n + P_k}$ - показник вакуумування;

z - відносний ступінь просочення.

Приймаючи $z = 0,99$ і вирішуючи рівняння щодо тривалості процесу просочення t , наступне рівняння

$$t = \frac{\mu \cdot L^2 \cdot \Pi_0}{P_n + P_k \cdot k} 0,5 \left(-\alpha \sqrt{1 + 6\alpha} \right) \quad (4.8)$$

На практиці можливо і зворотний рух імпрегната в пластині, якщо зовнішній тиск імпрегната стане нижчий, ніж усередині пластини. Це може відбутися тоді, коли проводиться повторне вакуумування або пониження тиску в автоклаві. З метою оцінки зворотного руху імпрегната рівняння (4.2) за початкових умов $t = 0$ і $\delta = 1 - \alpha = \delta_k$. Рішення рівняння матиме вигляд

$$\left(-\alpha \sqrt{1 + z} \right) - \frac{\left(-\alpha \sqrt{1 + z} \right)}{2} \left(+ z \right) = \frac{P_0 k}{\mu L^2 \Pi_0} t. \quad (4.9)$$

З рішення (4.8) при $z = 0$

$$t = \frac{\mu \cdot L^2 \cdot \Pi_0}{P_0 \cdot k} 0,5 \left(-\alpha^2 \right) \quad (4.10)$$

Ступінь просочення може бути підвищений поліциклічним просоченням, тобто багатократним, повторенням процесу просочення. В цьому випадку ступінь просочення для будь-якого циклу знаходиться з рівняння

$$\delta_b = 1 - \frac{\alpha_1}{\alpha} \left[1 - \left(-\alpha \sqrt{\frac{1 - \alpha \cdot \Delta^n}{1 - \alpha \cdot \Delta}} \right) \right], \quad (4.11)$$

де $\alpha = P_0/P_b$;

P_0 - залишковий тиск вакуумування;

P_b - тиск вакуумування; n - число циклів;

$$\alpha = P_0/P_n;$$

P_n - зовнішній тиск при витяганні виробу з автоклава;

Δ - показник циклування, який визначається з цього виразу.

Практично достатнім є проведення 5-6 просочень. Подальші просочення ефекту не дають.

Мимовільне просочення з розплаву металів здійснюється по механізму розтікання. Теорії просочення, в основу якого покладений механізм розтікання, розробили В.П. Елютін і В.І. Костіков; Розглянемо цю теорію.

Н пористе тіло занурена на глибину h в рідину, яка повністю розтікається по його поверхні ($\cos \theta = 1$). Розглянемо той, що знаходиться в нижній частині тіла, довільно орієнтований капілярний канал з середнім радіусом R . При русі рідини по капіляру на неї діє:

1) сила, пов'язана з гідростатичним тиском усередині рідини:

$$f_1 = 980 \rho (h - l) \pi R^2 \quad (4.12)$$

де R - радіус капіляра; l - глибина просочення; ρ - щільність рідини; h - глибина занурення.

2) сила розтікання:

$$f_2 = \Delta\sigma \cdot 2\sqrt{2}\pi R^{\frac{1}{2}} \cdot l^{\frac{1}{2}}, \quad (4.13)$$

де $\Delta\sigma$ - спад вільної поверхневої енергії при розтіканні рідини по внутрішній поверхні капіляра.

3) сила в'язкого опору:

$$f_3 = 2\pi R l \eta \frac{dv}{dR}, \quad (4.14)$$

де $\frac{dv}{dR}$ - градієнт швидкості по радіусу капіляра; η - динамічна в'язкість ($\eta = \mu/\rho$); μ - кінематична в'язкість.

4) сила тяжіння:

$$f_4 = mg. \quad (4.15)$$

Запишемо умови рівноваги, приймаючи рух рівномірним

$$980\gamma \left(\pi R^2 + \Delta\sigma \cdot 2\sqrt{2}\pi R^{\frac{1}{2}} \cdot \ell^{\frac{1}{2}} - 2\pi R \ell \eta \left(-\frac{\partial v}{\partial R} \right) \right) - mg = 0, \quad (4.16)$$

де $m = \pi R^2 \ell \rho$ $v = dl/dt$.

Розділяючи змінні і інтегруючи від 0 до v і від R до R^2 :

$$\frac{\ell dl}{980\rho \left(\pi R^2 + 2\sqrt{2}\pi\Delta\sigma R^{\frac{1}{2}} \ln R \cdot \ell^{\frac{1}{2}} - R^2 \rho \ln R \cdot \ell \right)} = \frac{dt}{2\eta}. \quad (4.17)$$

Введемо функцію

$$n \cdot \ell = 2\sqrt{2}\pi R^{\frac{1}{2}} \ell^{\frac{1}{2}}, \quad (4.18)$$

де n - безрозмірний коефіцієнт.

У функції (4.17) коефіцієнт n залежить від радіусу капіляра і приймає наступні значення

$R = 10^{-2}$ м	$n = 0,5$	
$R = 10^{-3}$ м	$n = 0,15$	(4.19)
$R = 10^{-4}$ м	$n = 0,05$	

Підставляючи (4.17) в рівняння рівноваги і інтегруючи останнє $h \rightarrow 0$, матимемо

$$\frac{\ell}{\Delta\sigma n \ln R - \pi R^2 \rho g \ln R} = \int_0^t \frac{d\tau}{2\pi\eta}. \quad (4.20)$$

Стосовно просочення графіту рідкими металами, кінематична в'язкість яких $\mu(v)$ у контакті з графітом при температурі плавлення змінюється по рівнянню

$$\mu(v) = N\mu_0 v^{\frac{1}{2}}, \quad (4.21)$$

де $\mu_0(v_0)$ - початкова кінематична в'язкість металу;

N - коефіцієнт швидкості вуглецювання.

Кінематична залежність заповнення одиничного капіляра розплавленим металом матиме вигляд:

$$\ell = \frac{2,3 \ell g R}{\pi \rho N v_0} (\Delta\sigma n - \pi R^2 \rho g)^{\frac{1}{2}} = K \cdot t, \quad (4.22)$$

де K - константа швидкості просочення.

Кінетика процесу вуглецювання металевого розплаву, що знаходиться у контакті з твердим вуглецем, описується рівнянням:

$$q_c = \frac{2}{\sqrt{\pi}} S \cdot C_0 \cdot D_{c(ж)}^{1/2} \cdot \tau^{1/2}, \quad (4.23)$$

де q_c - кількість вуглецю, що поступає в розплав за час τ ;

C_0 - початкова концентрація вуглецю на межі розділу фаз;

$D_{c(ж)}$ - коефіцієнт дифузії вуглецю в рідкий метал, який рівний коефіцієнту самодифузії в металевому розплаві.

$$D_{c(ж)} = \frac{4}{27} \frac{k \cdot T}{\hbar} R^2 \left(\frac{\pi r_0^2 \cdot x}{\pi R^3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.24)$$

де \hbar - постійна Планка;

R - радіус першої координаційної сфери, рівний (8-12);

k - постійна Больцмана;

x - відстань на яке зміщується одиничний атом при дії температури.

Після насичення розплаву вуглецем до рівноважної концентрації на міжфазній межі утворюватиметься карбід металу, швидкість росту якого лімітуватиметься дифузією вуглецю і металу через фазу, що знов утворюється. Швидкість росту нової фази на сферичній частинці з вуглецю в загальному вигляді може бути записана в наступному вигляді:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 \frac{R}{x(R-x)} \quad (4.25)$$

де x - товщина фази, що ;

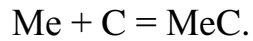
R - первинний радіус частинки; $k_1 = \frac{D}{\varepsilon} \cdot C$.

D - коефіцієнт дифузії вуглецю через шар нової фази;

C - концентрація металу в карбіді металу; $\varepsilon = \rho/M$;

ρ - щільність MeC ; M - молекулярна маса.

Коефіцієнт дифузії: вуглецю через шар рідкого металу на 6-7 порядків вище за коефіцієнт дифузії вуглецю через шар MeC . Утворення нової фази на поверхні п'р у вигляді MeC отже перешкоджатиме подальшому зростанню плівки MeC по реакції



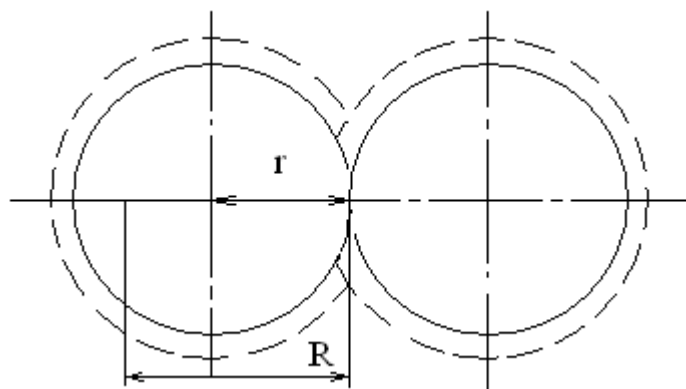
Таким чином, процес вуглецювання розплавів карбідоутворювальних металів розділяють на дві стадії. Для першої (початкової) стадії характерним є розчинення вуглецю в рідкому металі. Кількість вуглецю, що поступає в розплав, оцінюється рівнянням дифузії з коефіцієнтом дифузії рівним коефіцієнту самодифузії.

Після досягнення концентрації вуглецю в об'ємі розплаву (вуглецевого матеріалу, що з поверхнею), рівної межі його розчинності в розплаві, на поверхні розділу вуглецевий матеріал - розплав металу утворюватиметься карбідний шар.

Отже, загальна схема просочення пористого матеріалу, наприклад частинки може бути представлена таким чином.

У перший момент розплавлений метал безпосередньо контактує з вуглецем. При цьому відбувається повне змочування частинок вуглецю і розтікання металу по поверхні частинки. Потім частинки вуглецю починають розчинятися, насичаючи розплав металу до рівноважної концентрації вуглецю в металі.

В результаті розчинення радіус контактуючих частинок зменшується на величину $\Delta R = (R - r)$, тобто і частинки зближуватимуться на величину $R = 2\Delta R$ за рахунок капілярної сили F , рівної для випадку повного змочування ($\theta=0$, $l=0$):



$$F = \sigma \left[\pi R^2 \sin \varphi \left(\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2} \right) + 2\pi R \sin^2 \varphi \right], \quad (4.26)$$

де

$$S_1 = R \left[\sin \varphi - \left(-\cos \varphi \right) \frac{1 - \sin \varphi}{\cos \varphi} \right] \quad S_2 = R \frac{1 - \cos \varphi}{\cos \varphi}.$$

На цій стадії швидкість розчинення частинки буде, лімітуватися дифузією атомів вуглецю в металевому розплаві. Об'єм речовини, розчиненої з поверхні кожної частинки, буде рівний:

$$\Delta V = \frac{4}{3} \pi (R^3 - r^3), \quad (4.27)$$

де R і r - радіуси частинок на початку і в кінці розчинення.

Швидкість розчинення кожної частинки шляхом частинок вуглецю, що розчиняються, через сферичну поверхню виразиться наступним рівнянням:

$$\frac{dv}{d\tau} = 4\pi R D_c \Delta C, \quad (4.28)$$

де D_c - коефіцієнт дифузії вуглецю в розплавленому металі;

$\Delta C = (C_1 - C)$ - різниця концентрацій вуглецю в суміші розчину.

При насиченні розплаву вуглецем до рівноважної концентрації C_1 на міжфазній межі утворюється шар карбиду металу, швидкість росту якого лімітується, дифузією вуглецю і металу, через фазу MeC , що утворюється.

Швидкість росту шару MeC на поверхні сферичної частинки вуглецю розраховуватиметься по формулі (4.25).

Швидкість росту шару MeC за рахунок дифузії навіть при високих температурах незначна і складає, наприклад для кремнію, при температурі $2000^\circ C$ $D_{Si} \approx 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, тоді $k = 4,36 \cdot 10^{-10} \text{ м/с}$ і

$$\frac{dx}{d\tau} = 3,24 \cdot 10^{-3} \text{ м/с} \quad \text{при} \quad \frac{x}{R} = 0,05 .$$

Визначимо коефіцієнт дифузії вуглецю, присутнього в малих кількостях в рідкому кремнії. Запишемо коефіцієнт дифузії у формі рівняння Ареніуса

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right). \quad (4.29)$$

Енергія самодифузії в розплаві рівна

$$Q = R \cdot k \cdot T_{\text{пл}} \quad (4.30)$$

де R - газова постійна, рівна 1,35 кал/моль град;
 k - безрозмірна постійна, рівна 3 для металів;
 $T_{\text{пл}}$ - абсолютна температура плавлення ($T = 1685 \text{ К}$)

тоді $Q = 9150 \text{ кал/моль}$.

$$D_0 = \frac{D}{\sqrt{M}},$$

де M - молекулярна маса

$$D_{\text{Si}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Підставляючи ці дані у формулу матимемо:

$$D_{\text{Si}} \approx D_{\text{C}} = 0,775 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{9150}{RT}\right).$$

Обчислимо D_{Si} за цією формулою.

T, K	$D \cdot 10^{-3}, \text{m}^2/\text{c}$	T, K	$D \cdot 10^{-5}, \text{m}^2/\text{c}$
1625	4,85	2000	7,58
1725	5,34	2100	7,61
1775	9,55	2200	3,25
1823	5,90	2300	10,10
1873	6,38	2400	11,00

Порівняємо коефіцієнти дифузії вуглецю в карбіді кремнію і в рідкому кремнії.

T, K	Коефіцієнт дифузії вуглецю в SiC, m^2/c	Коефіцієнт дифузії вуглецю в рідкому Si, m^2/c
1973	$4 \cdot 10^{-13}$	$7,26 \cdot 10^{-5}$
2073	$4 \cdot 10^{-13} - 9 \cdot 10^{-13}$	$7,12 \cdot 10^{-5}$
2173	$9 \cdot 10^{-13} - 2 \cdot 10^{-11}$	$8,95 \cdot 10^{-5}$
2273	$2 \cdot 10^{-11} - 2 \cdot 10^{-10}$	$9,93 \cdot 10^{-5}$

Товщина утворення карбідного шару в матеріалі визначається часом силіціювання і температурою. З підвищенням температури і часу силіціювання товщина карбідного шару зростає, при цьому вплив температури на швидкість і товщину утворення карбідного шару значніший.

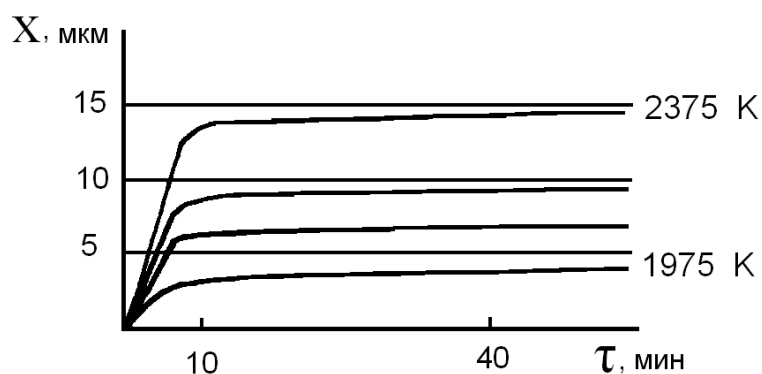


Рисунок 4.1 - Залежність товщини карбідного шару від температури і часу силіціювання.

При розмірі p_{jr} менше 0,1 мкм рідкий кремній не проникатиме в пори.

При введенні 10 % бору в розплав рідкого металу вміст вуглецю в розплаві підвищується дуже трохи і не залежить від температури і часу витримки. Відповідно не змінюється і швидкість вуглецювання розплаву.

При збільшенні бору до 14 % і більше, вміст вуглецю в розплаві починає зростати, причому швидкість вуглецювання чистого кремнію в інтервалі температур 1600-2000°C майже не змінюється, а при додаванні близько 20 % бору в цьому інтервалі швидкість зростає майже в чотири рази.

При розплавленні чистого кремнію утворюється дуже тонкий карбідний шар, це в розплав переходить мінімальну кількість вуглецю. З введенням бору товщина карбідного шару зростає, одночасно збільшується вміст вуглецю в розплаві.

Отже, вміст бора в карбідному шарі у меншій мірі перешкоджає проходженню вуглецю в розплав в порівнянні з шаром з чистого карбіду кремнію.

Бор, присутній в розплаві, надає каталітичну дію на кристалізацію і зростання карбідної фази в об'ємі розплаву.

При взаємодії пірографіта з рідким кремнієм в інтервалі температур 1970-2370 К зустрічаються частинки β -SiC. Із зростанням температури розмір β -SiC зростає від 50 мкм до 150 мкм.

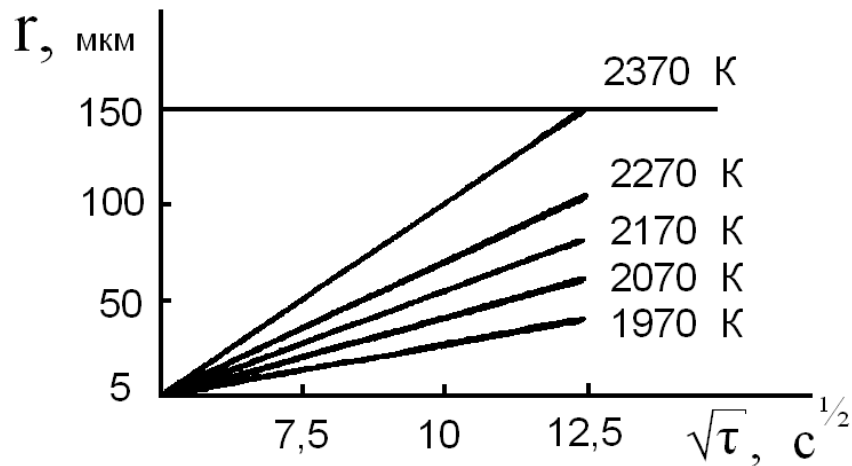


Рисунок 4.2 - Залежність розміру частинок β -SiC від температури і часу ізотермічної витримки.

У зоні контакту пірографіта з металевим розплавом розташовано велику кількість включень другої фази складу β -SiC, щільність розподілу яких збільшується з підвищенням температури і часу ізотермічної витримки.

Збільшення розмірів цих включень обумовлене взаємодією мікропакетів графіту з кремнієвим розплавом і подальшим зростанням цих включень в металевій матриці.

Лінійна залежність параметра r від $\sqrt{\tau}$ свідчить про дифузійний характер процесів, включень карбідної фази, що супроводжуються зростанням, в рідкому кремнії.

Енергія активації цього процесу складає 299,4: кДж/моль.

Розраховані за експериментальними даними значення коефіцієнта дифузії вуглецю в твердій фазі (β -SiC) наступні:

Температура, K	1970	2070	2170	2270	2370
$D_{Si} \cdot 10^{-8}, \text{cm}^2/\text{c}$	0,9	2,3	4,4	8,6	18,6

Введення в розплав на основі кремнію добавок таких карбідоутворювальних елементів, як ніобій і тантал, активізує процес взаємодії кремнію, що знаходиться в порах графіту з вуглецем.

Дослідження мікроструктури графіту ПГ-50, просоченого кремнієм і сіланом складу Si +3% Nb (по масі), показало, що вільного кремнію в структурі матеріалу, одержаного просоченням чистим кремнієм, значно більше, чим при просоченні розплавом складу Si +3% Nb. Підвищення температури просочення до 1873 К до значного зменшення чистого кремнію в структурі графіту ПГ-50, просоченого розплавом Si +3% Nb (по масі).

Розрахункове завдання №4 у додатку 4.

Додаток 1

Розрахункове завдання №1

1. Використовуючи дані рис.2.1 по формулах (2.13) із застосуванням лінеаризації (2.12) визначити константи залежності в'язкості зв'язуючих від часу витримки в співвідношенні (1.8).
2. Використовуючи початкові дані рис.2.4 і залежність ступеня затвердіння $\beta(t)$ у вигляді (2.33) із застосуванням розкладання (2.35) за уявленням (2.36) обчислити параметри формули (1.19).

Додаток 2

Розрахункове завдання №2

1. Розрахувати значення концентрації поверхні пористого тіла C_0 . Для розрахунку використовувати формулу (3.38), пористість поверхні $q_n = 0,3$; товщина дифузійного шару $\delta = 5$ мм; коефіцієнт дифузії D обчислити за формулою (3.10), де $d_n = 5 \cdot 10^{-6}$ м; $\chi = 0,75$; $N = 10^6$. Концентрація в об'ємі реактора змінюється від 1% до 15% з кроком 2%.
2. Використовуючи значення концентрацій вуглеводнів b поверхні (див. п.1) побудувати залежність зміни концентрації вуглеводнів по довжині пори. Для розрахунку використовувати формулу (3.32). Довжина пори змінюється від 0 до 50 мм з кроком 10 мм. Константи швидкостей гомогенних процесів використовувати з розрахункового завдання №3.

Розрахункове завдання №3

1. Визначити константи швидкостей гомогенних процесів по формулах (3.48) і даних таблиці.
2. Представляючи константи швидкостей гомогенних процесів у формулі Ареніуса, визначити для констант формули (3.48) значення передекспонент (k_0^i) і енергії активації (E_i).

№ дослідю	T, K	τ , година	a	x	b	d	e	f
1	1230	10	1	0,053	0,01	0,002	0,001	0,04
		20	1	0,055	0,02	0,003	0,002	0,05
		50	1	0,107	0,03	0,004	0,003	0,07
2	1270	10	1	0,065	0,015	0,003	0,002	0,045
		20	1	0,087	0,024	0,004	0,003	0,056
		50	1	0,1	0,036	0,005	0,004	0,064
3	1320	10	1	0,073	0,021	0,004	0,003	0,048
		20	1	0,095	0,028	0,005	0,004	0,058
		50	1	0,101	0,031	0,006	0,005	0,068

Розрахункове завдання №4

1. По формулі (4.8) побудувати залежність часу просочення від необхідної глибини просочення α . Глибина просочення α змінюється від 10 до 100мм. Пористість матеріалу $P_o = 0,30$; $P_n = 10\text{МПа}$; $P_k = 1,5\text{Мпа}$; $P_0 = 1\text{МПа}$; $k = 10^{-6} \text{ м}^2$
2. Побудувати залежність глибини проникнення рідкого кремнію в капіляр по формулі (4.22) залежно від часу просочення. Початкові дані для розрахунку: $k = 4,36 \cdot 10^{-10} \text{ м/с}$; $\Delta\sigma = 231\text{Дж}$; $R = 10^{-3}\text{м}$; $\rho = 2310\text{кг/м}^3$; $n = 0,15$; $g = 9,81\text{Н/м}^2$; $v_0 = 23,1\text{м}^2/\text{с}$; $t_0 = 20\text{с}$; $t_k = 180\text{с}$; $\Delta t = 20\text{с}$.

Рекомендована література

1. Кондратьев В.А., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. - М.: Наука, 1974. - 558 с.
2. Панченков Г.М., Лебедев В.В. Химическая кинетика и катализ. - М.: Химия, 1974. - 590 с.
3. Цыплаков О.Г. Научные основы технологии композиционных волокнистых материалов. Пермь: Пермское книжное издательство, 1974. - 315 с.
4. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. - М.: Химия, 1972. - 136 с.
5. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. - М.: Наука, 1977. - 166 с.
6. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. - М.: Металлургия, 1977. - 208 с.
7. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. - М.: Наука, 1967. - 491 с.
8. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. - М.: Химия, 1985. - 448 с.
9. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979. - 248 с.
10. Бутковский А.Г. Структурная теория распределенных систем. - М.: Наука, 1977. - 319 с.
11. Малкий А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. - М.: Химия, 1985. - 240 с.
12. Ставров В.П., Дедюхин В.Г., Соколов А.Д. Технологические испытания реактопластов. - М.: Химия, 1981. - 245 с.
13. Пластики конструкционного назначения /сб. научн. тр. под ред. Е.Б. Тростянской. - М.: Химия, 1974. - 302 с.
14. Практикум по полимерному материаловедению /Под ред. П.Г. Бабаевского. - М.: Химия, 1980. - 256 с.