

## Лекція 4 ВУГЛЕЦЕВІ ВВКМ З ПРОЛІТИЧНИМ УЩІЛЬНЕННЯМ

### Гетерогенні процеси при ущільненні з газової фази

Для опису кінетики процесу гомогенного піролізу метану необхідно скласти п'ять диференціальних рівнянь, відповідних п'яти незалежним хімічним реакціям.

При ущільненні пористих тіл з газової фази в проточних реакторах граничні умови необхідно призначати виходячи з наявності ускладнюючих чинників. Структура поверхні пористого матеріалу має яскраво виражену неоднорідність. Сумарна масова щільність потоку реакційної суміші на межі складається з суми [4.1]:

$$j = \sum_{i=1}^n (A_i q_i) j_i, \quad (4.1)$$

де  $j_n$  - коефіцієнт відносної пористості поверхні,  $\text{м}^2/\text{м}^2$ .

У представленні (4.1) щільність потоку реакційної суміші на каркас  $j_k$  визначиться

$$j_k = D \frac{dc}{dx} = q_{\text{хим}} \quad , \quad (4.2)$$

де  $D$  - коефіцієнт дифузії;

$q_{\text{хим}}$  - швидкість гетерогенної хімічної реакції.

Якщо швидкість реакції задається першим порядком, то отримаємо співвідношення

$$q_{\text{хим}} = k^2 \cdot C_0, \quad (4.3)$$

де  $k^e$  - константа швидкості;  
 $C_0$  - концентрація у поверхні.

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

$$rB_2 \frac{dC}{dl} = k^e f(C), \quad (4.4)$$

де  $r$  - ефективний радіус пори;  
 $k^e$  - константа швидкості гетерогенної реакції по поверхні пори;  
 $f(C)$  - кінетична функція гетерогенних процесів.

Для рівняння (4.4) граничними умовами будуть

$$\begin{aligned} C_{l \rightarrow \infty} &= 0, \\ C_{l=0} &= C_0. \end{aligned} \quad (4.5)$$

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

У разі лінійності функції  $f(C) \equiv C$  рівняння (4.3) буде звичайним диференціальним рівнянням другого порядку. Його рішення запишеться у виді

$$C = C_1 \cdot \exp(kl) + C_2 \cdot \exp(-kl) \quad (4.6)$$

де  $C_1, C_2$  - довільні постійні, визначувані із залученням співвідношень (4.5);

$k_{1,2}$  - коріння характеристичного рівняння :

$$k_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{2k}{rL}}$$

Для визначення довільних постійних використовуються граничні умови (4.22).

З першої умови (4.5) виходить, що  $C_1 = 0$ , а з другого -  $C_2 = C_0$ . Тоді рішення рівняння (4.6) запишеться у виді:

$$C = C_0 \left( 1 - \frac{r}{L} \left( \frac{1 - \cos k_1 l}{k_1} + \frac{1 - \cos k_2 l}{k_2} \right) \right) \quad (4.7)$$

Дифузійний потік в пору задається першим законом Фіка :

$$j_n = -DF \frac{dC}{dl} \quad (4.8)$$

де  $F = \pi \cdot r^2$  – площа поперечного перерізу пори.

Диференціюючи рівняння (4.6) по  $l$  і підставляючи отримане вираження в рівняння (4.25), матимемо

$$-DF \left( -\frac{r}{L} \left( \frac{1 - \cos k_1 l}{k_1} + \frac{1 - \cos k_2 l}{k_2} \right) \right) = -DF \frac{dC}{dl} \quad (4.9)$$

З урахуванням виразів (4.5), (4.3) і (4.2) сумарна масова щільність потоку на межі, задана рівнянням (4.9), визначатиметься співвідношенням

$$j_n = -DF \frac{dC}{dl} \quad (4.10)$$

Рівняння (4.10) задає стік реакційного газу на поверхні пористого тіла. Очевидно, що концентрація газового реагенту у поверхні змінюватиметься до тих пір, поки швидкості дифузії з об'єму реактора і стоку відрізнятимуться один від одного. З часом у поверхні встановиться стаціонарна концентрація реакційного газу, швидкості дифузії і стоку будуть рівні. Якщо прийняти лінійним закон зміни концентрації від ядра реактора до поверхні, то градієнт концентрації визначиться вираженням:

$$\frac{dC}{d\Pi} = \frac{C - C_0}{\delta}, \quad (4.11)$$

де  $\delta$  - товщина дифузійного шару;  
 $\Pi$  - нормаль до поверхні.

Умова стаціонарності запишеться у виді:

$$D \frac{dC}{d\Pi} = j_s. \quad (4.12)$$

Підставляючи рівняння (4.27) і (4.28) у вираження (4.29), отримаємо співвідношення між концентраціями в ядрі потоку і у поверхні реактора :

$$\frac{C_0}{C} = \beta \left[ 1 - \frac{1}{2} \beta^2 + \frac{1}{6} \beta^4 - \frac{1}{24} \beta^6 + \dots \right], \quad (4.13)$$

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

Співвідношення (4.13) є кінцевим результатом методу рівнодоступних поверхонь Франк-Каменецького, уточнений двохпотокним наближенням для пористих тіл.

## 4.2 Моделювання низькотемпературного заповнення пористої структури в плоскому реакторі проточного типу

Розширення сфери застосування вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів залежить від зниження їх собівартості, яка значною мірою визначається енерговитратами. Зниження температури ущільнення пористої структури вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів до 873...973 К шляхом використання зріджених газів дозволяє знайти підхід до проблеми енергозбереження [4.2, 4.3].

Диференціальне рівняння перенесення реакційного газу в модельній порі з ефективним радіусом  $r$  в умовах його розкладання на поверхні пори запишеться у вигляді [4.1]:

$$\frac{dC}{d\ell} = \frac{k}{rD} \cdot C, \quad (4.14)$$

де  $C$  - концентрація реакційного газу;

$\ell$  – координата по довжині пори;

$k$  - константа швидкості розкладання реакційного газу на нагрітій поверхні;

$D$  - коефіцієнт дифузії в порі.

Рівняння (4.14) доповнюється граничними умовами

$$C|_{\ell=0} = C_0^I; \quad (4.15)$$

$$\left. \frac{dC}{d\ell} \right|_{\ell=h} = 0, \quad (4.16)$$

де  $C_0^I$  - концентрація реакційного газу біля входу в пору;

$h$  - половина товщини ( $2h$ ) стінки вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів.

Рішення рівняння (4.14) з урахуванням умов (4.15) і (4.16) має вигляд

$$\left[ \frac{2k}{rD} \right]^{0.5} z, \quad (4.17)$$

де  $z$  – корінь характеристичного рівняння.

У рівнянні (4.16) величина  $z$  визначається співвідношенням

$$z = \left( \frac{2k}{rD} \right)^{0.5}. \quad (4.18)$$

Розподіл пір у вуглець-вуглецевих композиційних матеріалах характеризується порограмою, що має чотири характерні групи пір [4.9]:

- перша група пір розподілена в діапазоні розмірів ефективних радіусів від 0,001 до 0,03 мкм;
- друга група 0,03...2,50 мкм;
- третя група 2,50...10,0 мкм;
- четверта група 10...200 мкм.

Доля пір першої групи складає 38 %, другої групи - 32 %, третьою - 19 % і четвертою - 11 %.

*Дифузійні процеси в об'ємі реактора.* У об'ємі пористого реактора реалізуються два дифузійні потоки. Один потік реакційного газу спрямований від центру реактора на його безпористу стінку, другий потік реакційного газу - на пористу поверхню вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу.

Потік на безпористу поверхню стінки реактора може бути визначений методом рівнодоступних поверхонь Франк-Каменецького [4.4]. В цьому випадку концентрацію реакційного газу на поверхні реактора  $C_0^P$  можна розраховувати по формулі

$$C_0^P = \frac{\beta \cdot C}{\beta + k}, \quad (4.19)$$

де  $C$  - концентрація реакційного газу в ядрі реактора;  
 $\beta$  - константа швидкості дифузії.

Співвідношення (4.19) враховує питому швидкість розкладання реакційного газу на безпористій поверхні стінки реактора.

На поверхні вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу реакційний газ розкладається на безпористих ділянках, дифундує в пори чотирьох груп з осадженням піролітичного вуглецю на їх поверхні.

З урахуванням викладеного, концентрація реакційного газу на пористій поверхні вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів  $C_0^H$  визначається як

$$C_0^H = \frac{\beta C}{\beta k + 1 + \sum_{i=1}^N \frac{q_i r_i}{p_i}}, \quad (4.20)$$

де  $q_n$  - пористість поверхні вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу;

$$\frac{1}{k} = \sum_{i=1}^N \frac{q_i r_i}{p_i}$$

$r_i, p_i$  - середній ефективний радіус і відносна доля  $i$ -тої характерної групи пористої структури вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу відповідно;

$N$  - число характерних груп пір.

*Масоперенос реакційного газу по довжині реактора.* Розглядають плоский реактор шириною  $b_p$  і завдовжки  $L$ . У центрі, між бічними стінками реактора розташовують плоску пластину вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу шириною  $b_n$  і завтовшки  $2h$ . Реакційний газ (пропан) рівномірно обтікає пластину вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу з обох боків, дифундує з центру потоку пропану на поверхні стінок реактора і пластини вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу. Стінки реактора і пластини вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу нагріті до постійної температури  $T$ , при якій пропан розкладається на нагрітих поверхнях з відкладенням твердого осаду - піролітичного вуглецю - відповідно до рівняння



Константу швидкості розкладання рівняння (4.21) задають у вигляді співвідношення Ареніуса

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (4.22)$$

де  $E$  - енергія активації процесу (4.38);

$k_0$  - передекспонента;

$R$  - газова постійна.

Диференціальне рівняння перенесення реакційного газу по довжині плоского реактора з урахуванням його розкладання можна записати [4.5]:



$$\frac{dC_{C_3H_8}}{dx} = -\frac{C_{C_3H_8}}{L} \left[ \beta_k + \beta_k \left( 1 + \frac{C_{C_3H_8}}{C_{C_3H_8}^{in}} \right) \right], \quad (4.23)$$

де  $U$  - швидкість струму реакційного газу по довжині реактора;  
 $x$  - координата, спрямована по довжині реактора від входу реакційного газу в реактор.

З рівняння (4.21) виходить:

$$\begin{aligned} C_{C_3H_8} &= C_{C_3H_8}^{in} e^{-\alpha x}; \\ C_{C_2H_2} &= C_{C_2H_2}^{in} e^{-\alpha x}; \\ U &= U_0 e^{-\alpha x}, \end{aligned} \quad (4.24)$$

де  $C_{C_3H_8}^{in}$  - концентрація  $C_3H_8$  на вході в реактор;  
 $U$  - швидкість подачі реакційного газу в реактор;  
 $\alpha$  - питома міра розкладання  $C_3H_8$  по довжині реактора.

З урахуванням співвідношень (4.24) рівняння (4.23) має вигляд:

$$\frac{dC_{C_3H_8}}{dx} = -\frac{C_{C_3H_8}}{L} \left[ \beta_k + \beta_k \left( 1 + \frac{C_{C_3H_8}}{C_{C_3H_8}^{in}} \right) \right], \quad (4.25)$$

де

$$\frac{dC_{C_3H_8}}{dx} = -\frac{C_{C_3H_8}}{L} \left[ \beta_k + \beta_k \left( 1 + \frac{C_{C_3H_8}}{C_{C_3H_8}^{in}} \right) \right].$$

Рівняння (4.25) задає міру розкладання пропану по довжині реактора, яке враховує процеси осадження піролітичного вуглецю на стінках реактора і

в пористій структурі пластини вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу.

Розділяючи в рівнянні (4.25) змінні і інтегруючи його ліву частину від 0 до  $\alpha$ , а праву частину - від 0 до  $x$ , з урахуванням малої величини питомої міри розкладання  $C_3H_8$ , матимемо

$$\alpha = \frac{1}{3} \left( \frac{U_{вых} x}{U_{вых}} \right) \quad (4.26)$$

У рівняннях (4.19) і (4.20) величина константи швидкості дифузії  $\beta$  невідома. Для її визначення необхідно реалізувати спеціальну методику. Досвідченим шляхом визначити швидкість виходу реакційних газів  $U_{вых}$  і вчислити граничну міру розкладання  $C_3H_8$  на виході з реактора

$$\alpha_L = \frac{1}{3} \left( \frac{U_{вых} L}{U_{вых}} \right) \quad (4.27)$$

Підставляючи співвідношення (4.27) в рівняння (4.26) для  $x = L$  і враховуючи змінні, такі, що входять в рівняння (4.42), отримують

$$\beta = \frac{3 \alpha_L U_{вых}}{L} \quad (4.28)$$

де

$$\alpha_L = \frac{F_p Z k b_n}{2 b_p Z};$$

$$F_k = \frac{N}{F};$$

$$G = \frac{Z k F}{b_p + b_n - Z};$$

$$\alpha_L = \frac{U_{вых} L}{U_{вых}}.$$

Константа швидкості гетерогенного розкладання пропану на нагрітих поверхнях визначена в роботі [4.6]. Формула (4.28) дає можливість визначити константу швидкості дифузії пропану від ядра реактора до поверхні розкладання.

Розроблена методика розрахунку розподілу концентрації реакційного газу по довжині плоского реактора з урахуванням його доставки до нагрітих поверхонь, дифузії в пористу структуру ущільнених вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів і розкладання реакційного газу з осадженням піролітичного вуглецю дозволяє оцінити реальні технологічні параметри ущільнення пористої структури пластинів з ВКМ.

### 4.3 Методика определения содержания пироуглерода

Інтенсивність розсіяння електронів під кутом  $2\theta$  до первинного променя електронів визначиться [4.7, 4.8]:

$$I_{(hkl)} = A(\theta, \mu) \hbar^2 \lambda^3 L(\theta) P(\theta) F^2(hkl) \exp(-2M) p \quad (4.29)$$

де  $I_{(hkl)}$  – інтенсивність розсіяння електронів від щільності  $(hkl)$ ;

$A(\theta, \mu)$  – множник поглинання, залежний від кута розсіяння  $\theta$  і лінійного коефіцієнта поглинання  $\mu$ ;

$n$  – число елементарних осередків в одиниці об'єму;

$L(\theta)$  – множник Лоренца;

$P(\theta)$  – множник Томсона (поляризаційний множник);

$F^2(hkl)$  – структурний множник;

$\exp(-2M)$  – температурний множник;

$p$  – чинник повторюваності.

Формула (4.29) застосовна для визначення інтенсивності віддзеркалення дифракційних променів порошкоподібних матеріалів.

Для багатокomпонентних порошокiв,  $q_k$  об'ємних доль компонентiв, що мiстять, вiдносна об'ємна частка  $k$ -фази складе:

$$f_k = \frac{q_k}{\sum_{i=1}^N q_i}, \quad (4.30)$$

де  $N$  – число компонентiв.

iнтенсивнiсть дифракцiйної лiнii вiд  $i$ -тiєї фази визначиться:

$$I_i = \frac{I_0 Q \cdot S}{2\mu} \cdot f_i, \quad (4.31)$$

де  $I_0$  – iнтенсивнiсть первинного променя;

$\mu$  – лiнiйний коефiцiєнт ослаблення порошокoвого зразка;

$S$  – перетин первинного променя.

$$Q = P \cdot \frac{1}{L} \cdot \frac{1}{F^2} \cdot \exp(-2M \cdot p).$$

Лiнiйний коефiцiєнт ослаблення для порошокoвi сумiшi визначиться:

$$\mu = \sum_{k=1}^N \mu_k \cdot f_k, \quad (4.32)$$

де  $\mu_k$  – коефiцiєнт ослаблення компоненту з номером  $k$ .

Пiдставляючи (4.32) в (4.31) отримаємо:

$$I_i = \frac{I_0 Q \cdot S}{2} \cdot \frac{f_i}{\sum_{k=1}^N \mu_k f_k}. \quad (4.33)$$

Розглядаючи трьохкомпонентний склад ВВКМ отримаємо об'ємну частку  $q_{ПВ}$  піровуглецю вигляді:

$$q_{ПВ} = 1 - q_{VB} - q_{KC}, \quad (4.34)$$

де  $q_{VB}$ ,  $q_{KC}$  – об'ємна частка вуглецевих волокон і матриці, відповідно.

Інтенсивність дифракційної лінії піровуглецю з (4.33) з обліком (4.34) визначиться:

$$I_{002}^{ПВ} = \frac{I_0 Q \cdot S}{2} \cdot \frac{q_{ПВ}}{\mu_{ПВ} (-q_{VB} - q_{KC}) + \mu_{VB} q_{VB} + \mu_{KC} q_{KC}}. \quad (4.35)$$

Вводячи в (4.35) значення  $Z$ , вийде:

$$I_{002}^{ПВ} = Z \cdot q_{ПВ}, \quad (4.36)$$

де 
$$Z = \frac{I_0 Q \cdot S}{2(\mu_{ПВ} (-q_{VB} - q_{KC}) + \mu_{VB} q_{VB} + \mu_{KC} q_{KC})}.$$

Отримана формула (4.36) показує, що інтенсивність віддзеркалення піролітичного вуглецю в суміші трьох компонентів лінійно залежить від вмісту піровуглецю.

У таблиці 4.4 представлені рентгеноструктурні параметри піровуглецю, вуглецевих волокон ВМН-4 і коксового залишку отвердженого зв'язуючого СФ–010.

Міжплощині відстані у піровуглецю вище, ніж у ВМН-4 на 0,0149 Å і на 0,0548 Å – чим у коксового залишку.

Рентгенограми визначали на ДРОН–2у при потужності 30 кВт, силі тока 10 А і шкалі 3000 в CuKα випромінюванні. Довжин хвилі випромінювання складала  $\lambda = 1,54 \text{ Å}$ .

Зразки порошкових компонентів ВВКМ для дослідження формувалися у вигляді пігулок діаметром 15 мм і заввишки 6 мм. У якості зв'язуючого використовували 5 % спиртовий розчин клею БФ-2.

Таблиця 4.4 – Параметрів просторових решіток вуглецевих матеріалів (компонентів ВВКМ)

№	Матеріал	Параметри решітки											
		Розміри між площинами, Å					Інтенсивність віддзеркалення, мм					Розміри кристаллітів, Å	
		$d_{002}$	$d_{100}$	$d_{004}$	$d_{110}$	$d_{112}$	$H_{002}$	$H_{100}$	$H_{004}$	$H_{110}$	$H_{112}$	$L_c$	$L_a$
1	Піро-вуглець ПВ	3,4856	2,12	1,72	1,22	1,14	182	24	206	6	17	143	104
2	Вуглецеві волокна ВМН-4	3,4707	2,1	1,72	1,22	1,14	30	18	6	4	-	32	140
3	Карбонізована СФ-010	3,4308	2,1	1,72	1,22	1,14	15	6	-	-	-	28	-

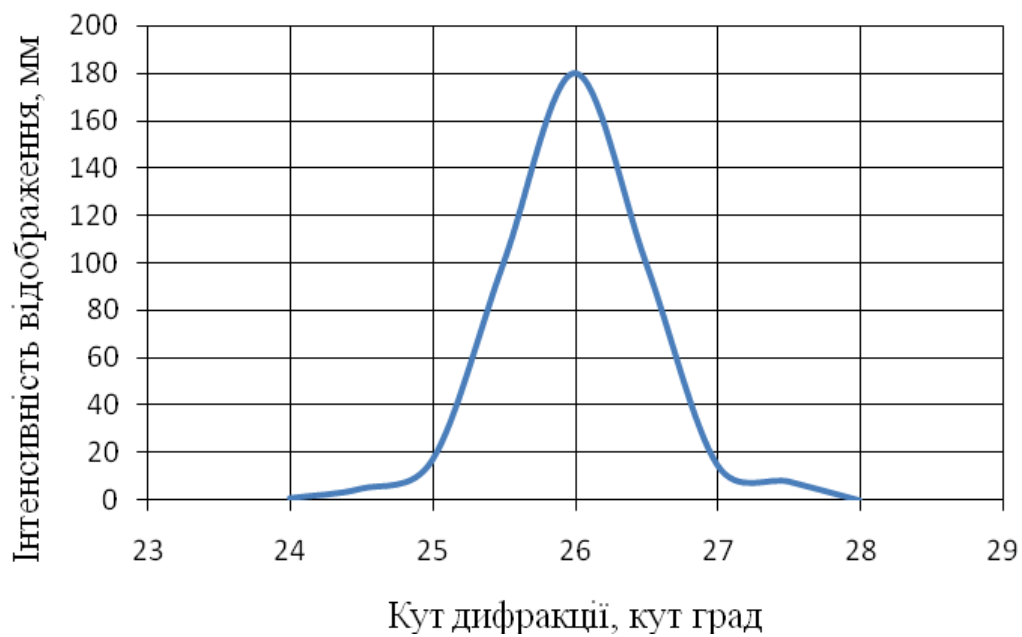


Рисунок 4.1– Рентгенограма піровуглецю, порошок фракція  $<0,05\text{mm}$

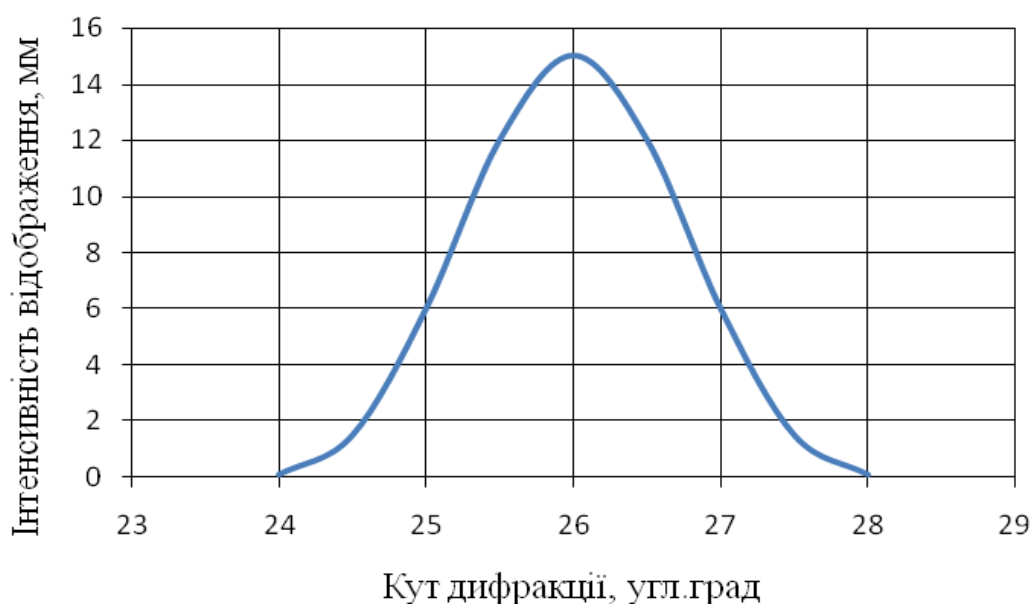


Рисунок 4.2– Рентгенограма СФ-010, фракція  $<0,05\text{mm}$

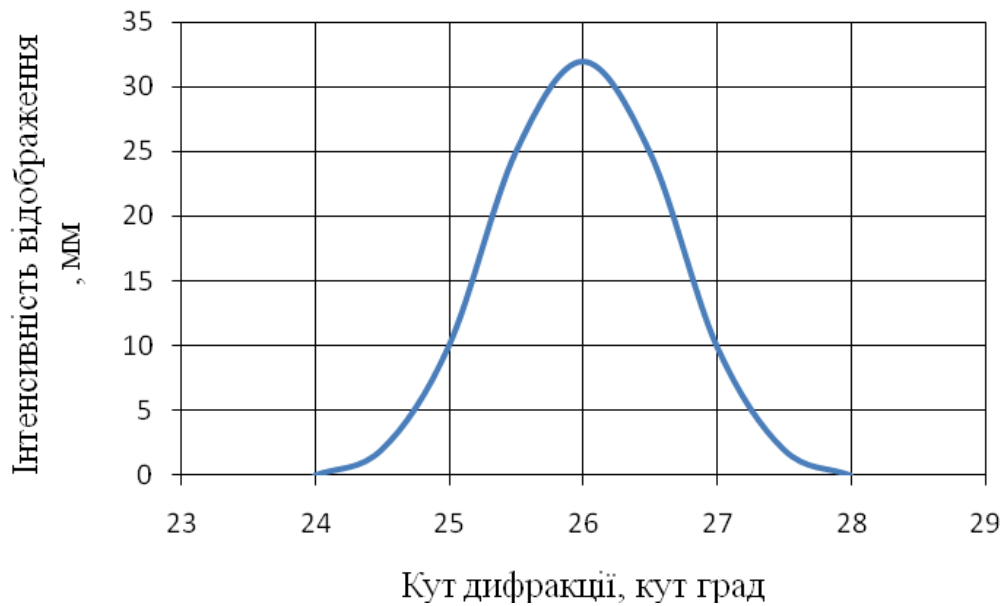


Рисунок 4.3– Рентгенограма VMH-4, фракція <0,05мм

У таблиці 4.5 приводяться рентгеноструктурні параметри сумішей з різним об'ємним вмістом порошків VMH-4, СФ-010 і ПВ.

Таблиця 4.5 – Рентгеноструктурні параметри сумішей вуглецевих матеріалів (компонентів ВВКМ)

№ п/п	Склад суміші %			$d_{002}, \text{Å}$	$L, \text{Å}$	Інтенсивність віддзеркалення $H, \text{мм}$
	VMH – 4	СФ – 010	ПВ			
1	2	3	4	5	6	7
1	100	-	-	3,4707	32	32
2	-	100	-	3,4308	28	15
3	-	-	100	3,4356	143	182
4	15	85	-	3,4270	31,7	17
5	30	70	-	3,4313	32,2	19
6	40	60	-	3,4319	31,9	21
7	60	40	-	3,4443	32,0	22
8	70	30	-	3,4531	32,3	25
9	95	5	-	3,4631	33,6	29
10	98	-	2	3,4356	157,6	32



11	95	-	5	3,4356	168,1	37
12	90	-	10	3,4313	137,9	45
13	80	-	20	3,4310	148,9	61
14	50	-	50	3,4356	161,1	107
15	10	-	90	3,4356	173,2	166
16	-	98	2	3,4313	161,1	18
17	-	90	10	3,4356	175,8	31
18	-	80	20	3,4310	148,9	48
19	-	50	50	3,4313	161,1	98
20	-	10	90	3,4313	137,9	165
21	50	40	10	3,4310	133,0	39
22	75	12,5	12,5	3,4310	143,0	46
23	60	20	20	3,4310	133,0	61
24	50	25	25	3,4310	138,0	64

За даними таблиці 4.5 побудована залежність максимальної умовної інтенсивності віддзеркалення в трьохкомпонентній суміші від об'ємного вмісту піровуглецю.

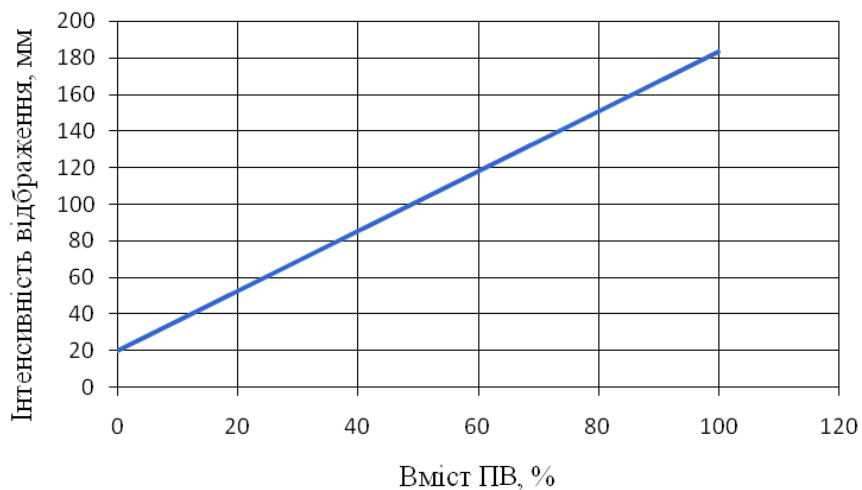


Рисунок 4.4– Залежність максимальної інтенсивності віддзеркалення від вмісту піровуглецю в трьохкомпонентній суміші (ВМН-4, СФ-010, ПВ)

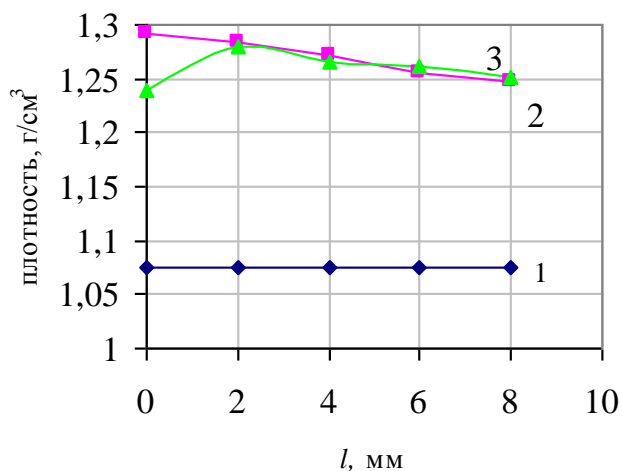
Побудований графік дозволяє визначати вміст піровуглецю по величині максимальної умовної інтенсивності віддзеркалення, визначеної по рентгенограмі для трьохкомпонентної суміші піроущільненого ВВКМ.

#### 4.4 Властивості піроущільнених ВВКМ

На рисунку 4.5 представлені розрахункові і експериментальні значення розподілу щільності по товщині ущільненого вуглецевого композиту в ізотермічних умовах.

З даних рисунка 4.5 видно, що початкова щільність карбонізованих зразків ВВКМ на основі тканини ТГН-2М має рівномірний розподіл.

Після процесу заповнення пористої структури піровуглецем щільність підвищилася до 1,25...1,30 г/см<sup>3</sup>. При цьому на поверхні стінки щільність складає 1,30 г/см<sup>3</sup>, а на глибині 8 мм - 1,25 г/см<sup>3</sup>.



1 - початкова щільність; 2 - розрахункова щільність;  
3 - виміряна щільність

Рисунок 4.5 - Розподіл щільності по товщині при ущільненні в ізотермічних умовах

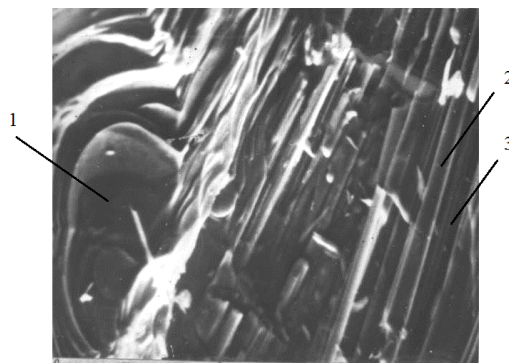
Розрахункові значення розподілу щільності по товщині стінки ВВКМ практично співпадають з експериментальними значеннями. Представляє безперечний інтерес розподіл піровуглецю по товщині ВВКМ.

Проведено пошарове експериментальне визначення вмісту у піровуглецю. З цією метою, із зразків, вирізаних з технологічних припусків, були відібрані навішування ВВКМ від кожного шару, починаючи з поверхні і закінчуючи серединою. Відібрані від кожного шару навішування ВВКМ розтиралися до мікропорошку, з розмірами часток не більше 0,05 мм. На установці ДРОН - 2у визначалася величина максимальної інтенсивності віддзеркалення рентгенівських променів від площини (002).

Використовуючи значення величин максимальної інтенсивності віддзеркалення рентгенівських променів (H) визначений вміст піровуглеця в кожному шарі ущільненого ВВКМ. У першому від поверхні шарі вміст піровуглеця знаходиться в межах від 19 до 22 %, а в центральних шарах товщини стінки - 14.16 % (таблиця 4.1).

У поверхневому шарі зразка ВВКМ №1 (рис.4.6) вміст піровуглеця складає 100 %. Цей факт обумовлюється повним заповненням пор поверхнього шару піровуглецем, заростанням гирла пор надлишковим осадженням піровуглеця на поверхні першого шару.

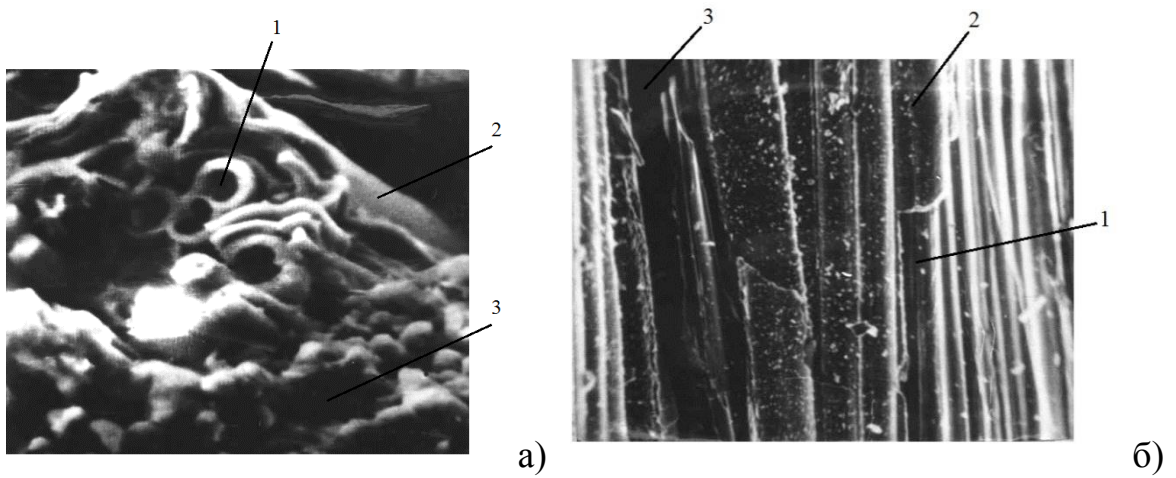
Структура верхнього шару представлена на рис.4.7. Товщина піровуглеця, обложеного на доступній поверхні, складає до 250 мкм.



1 - піровуглець; 2 - вуглецеве волокно; 3 - карбонізована матриця  
(x690)

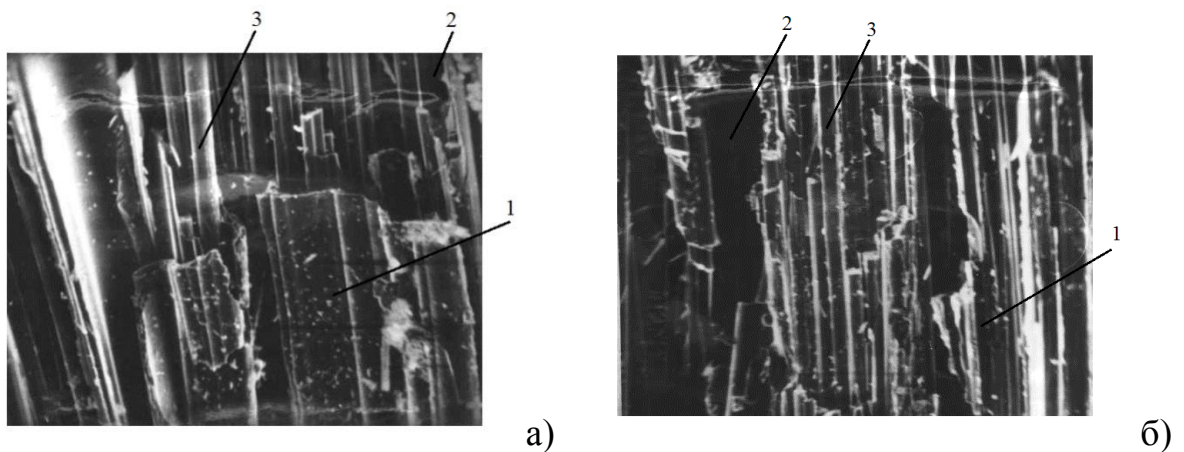
Рисунок4.6 - Поверхневий шар піроущільненого ВВКМ

У шарі №2 і №3 вміст піровуглеця складає 32 і 31 % (рис.4.7). У солях №4 і №5 вміст піровуглеця знижується до 30 і 28 % (рис.4.8). У серединних шарах №6 і №7 вміст піровуглеця знижується до 21 % (рис.4.9).



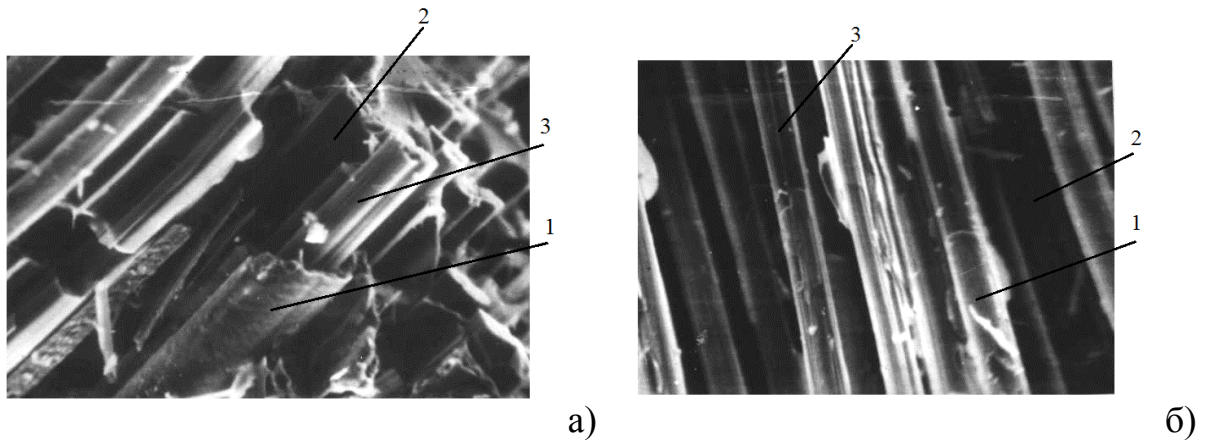
а) перший шар (x1200); б) третій шар (x1000); 1 - вуглецеве волокно;  
2 - піровуглець; 3 - карбонізована матриця

Рисунок4.7 - Верхніх шарів ущільненого ВВКМ



а) четвертий шар (x1000); б) п'ятий шар (x1000); 1 - піровуглець;  
2 -карбонізована матриця; 3 - вуглецеве волокно

Рисунок4.8 - Мікроструктура верхніх шарів ущільненого ВВКМ



а) шостий шар (x2500); б) сьомий шар (x2500); 1 - піровуглець;  
2 -карбонізована матриця; 3 - вуглецеве волокно

Рисунок4.9 –Мікроструктура середніх шарів ущільненого ВВКМ

Розподіл піровуглецю по товщині, наведено на рис. 4.10...4.13 підтверджується рентгеноструктурним дослідженням, наведеним в таблиці 4.4, зразок 1. Підвищений вміст піровуглецю в зразку 1, порівняно із розподілом піровуглецю по товщині заготовок, наведених в таблиці 4.1, пояснюється додатковим профілюванням пористої структури в середовищі диоксиду вуглецю.

Зразки 2 и 3 в поверхневих слоях вміщують піровуглецю в межах 73...90 %, а в центральних слоях – 19...40 %. Така різниця вмісту піровуглецю в об'ємі піроущільнених ВВКМ, наведено в таблиці 4.6 и таблице 4.7 обумовлено додатковим профілюванням пористої структури в середовищі вуглецю .

Таблиця 4.6 - Структурні параметри карбонізованих і піроуцільнених ВВКМ

№ заготівлі	Параметри карбонізованих ВВКМ			Режим ПУ		Пористість після ПУ, %	Рентгеноструктурні параметри, Å				H, мм	вміст ПУ, %
	Щільність	вміст едального	Пористість	T, К	$\tau$ , год		№ шару	La	Lc	d002		
10	1,05	32,1	34,8	1253 $\pm 15$	350	7,9	1	80,6	22,9	3,4796	54	21
							2	78,0	22,3	3,4663	45	18
							4	71,0	21,9	3,4796	42	16
25	1,11	44,0	32,5	1223 $\pm 15$	200	13,5	1	66,8	19,7	3,4796	50	19
							3	75,7	20,2	3,4663	45	18
							5	63,1	20,8	3,4930	40	15
18	1,14	40,5	27,2	1273 $\pm 15$	200	12,5	1	56,0	15,9	3,4930	48	19
							4	74,0	19,7	3,4930	42	16
							6	53,0	21,4	3,4663	40	15
14	1,09	44,6	30,5	1298 $\pm 15$	200	13,3	1	54,7	21,3	3,4796	50	19
							4	90,0	25,3	3,4663	48	18
							6	58,0	24,0	3,4663	39	14
16	1,13	34,9	29,2	1323 $\pm 15$	200	11,1	1	70,5	22,5	3,4580	55	22
							4	66,6	19,3	3,4796	48	19
							6	72,0	19,7	3,4796	41	15

Таблиця 4.7 - Структурні параметри карбонізованих та піроуцільнених ВВКМ

№ заготовки	Параметри карбонізованих ВВКМ			Режим ПУ		Пористість після ПУ, %	Рентгеноструктурні параметри, Å				Н, мм	Вміст ПУ, %
	Щільність	Вміст зв'язуючого	Пористість	T, К	$\tau$ , час		№ слою	L <sub>a</sub>	L <sub>c</sub>	d <sub>002</sub>		
10	1,05	32,1	34,8	1253 ±15	350	7,9	1	80,6	22,9	3,4796	54	21
							2	78,0	22,3	3,4663	45	18
							4	71,0	21,9	3,4796	42	16
25	1,11	44,0	32,5	1223 ±15	200	13,5	1	66,8	19,7	3,4796	50	19
							3	75,7	20,2	3,4663	45	18
							5	63,1	20,8	3,4930	40	15
18	1,14	40,5	27,2	1273 ±15	200	12,5	1	56,0	15,9	3,4930	48	19
							4	74,0	19,7	3,4930	42	16
							6	53,0	21,4	3,4663	40	15
14	1,09	44,6	30,5	1298 ±15	200	13,3	1	54,7	21,3	3,4796	50	19
							4	90,0	25,3	3,4663	48	18
							6	58,0	24,0	3,4663	39	14
16	1,13	34,9	29,2	1323 ±15	200	11,1	1	70,5	22,5	3,4580	55	22
							4	66,6	19,3	3,4796	48	19
							6	72,0	19,7	3,4796	41	15

Таблиця 4.8 - Структурні параметри по товщині стінки піроуцільнених ВВКМ в умовах профільованої пористості

№ зразка	Товщина зразка, мм	Номер слою	Структурні параметри, Å		Інтенсивність відображення H, мм	Вміст ПУ, %
			$d_{002}$	$L_c$		
1	16	1	3,4619	26,9	182	100
		2	3,4663	26,2	78	32
		3	3,4796	24,4	76	31
		4	3,4796	27,4	75	30
		5	3,4752	27,4	68	28
		6	3,4885	28,4	65	25
		7	3,4707	28,9	60	21
		14	3,4707	26,8	80	36
2	15	1	3,4443	28,9	160	90
		2	3,4591	26,9	93	42
		3	3,4531	28,9	60	21
		4	3,444	29,	55	19



			3	5		
		5	3,448 7	26, 9	55	19
3	15	1	3,488 5	28, 8	140	73
		2	3,457 5	31, 8	90	42
		3	3,448 7	31, 0	85	40
		12	3,457 5	30, 2	85	40

Експериментальним шляхом знайдені коефіцієнти тертя та інтенсивність зносу для піровуглецевих ВКМ на основі волокон ВКМ-5000, армованих під кутом  $\pm 30^\circ$  до координат  $x_1$ . Триботехнічні характеристики визначались в площинах тертя, направлених под кутом от 0 до 90 кутових градусів к координат  $x_1$ .



Рисунок 4.10 – Залежність коефіцієнтів тертя ВКМ на основі ВКН – 5000 (армований  $\pm 30^\circ$ ) від розташування поверхні тертя до напрямку армування

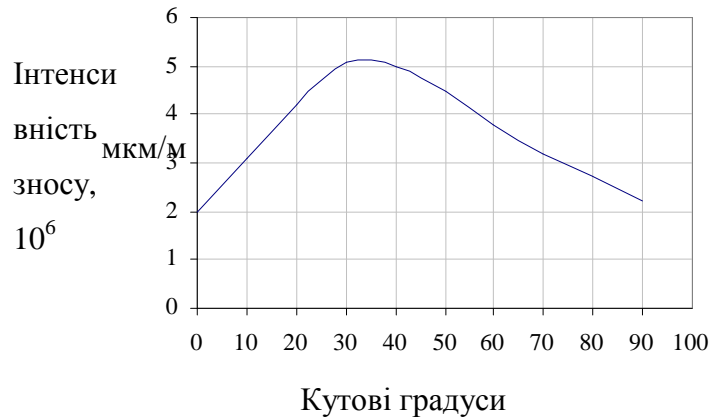


Рисунок 4.11 Залежність інтенсивності зносу ВВКМ на основі ВКН – 5000 (армований  $\pm 30^\circ$ ) від розташування поверхні тертя до напрямку армування

На рисунку 4.12 и 4.13 наведено експериментальні значення коефіцієнтів тертя та зносу в залежності від нахилу плоскості тертя до основи тканини «Етан».

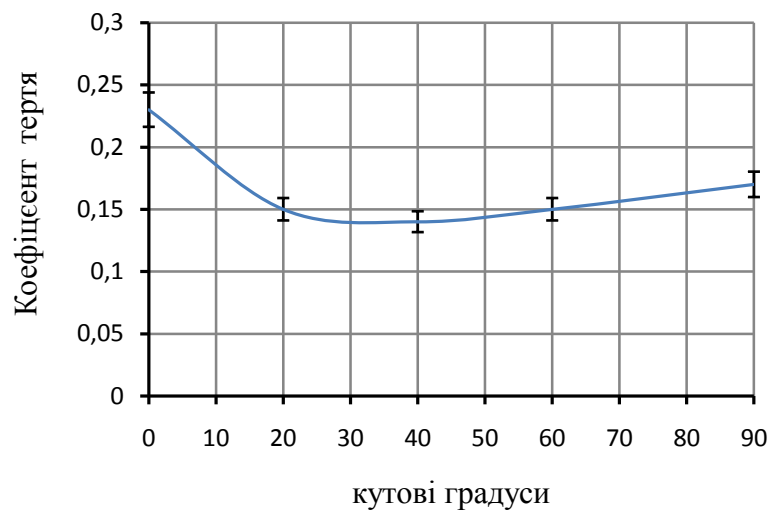


Рисунок 4.12 - Залежність коефіцієнтів тертя ВВКМ на основі вуглецевої тканини «Етан» від повороту плоскості тертя по відношенню дониток основи

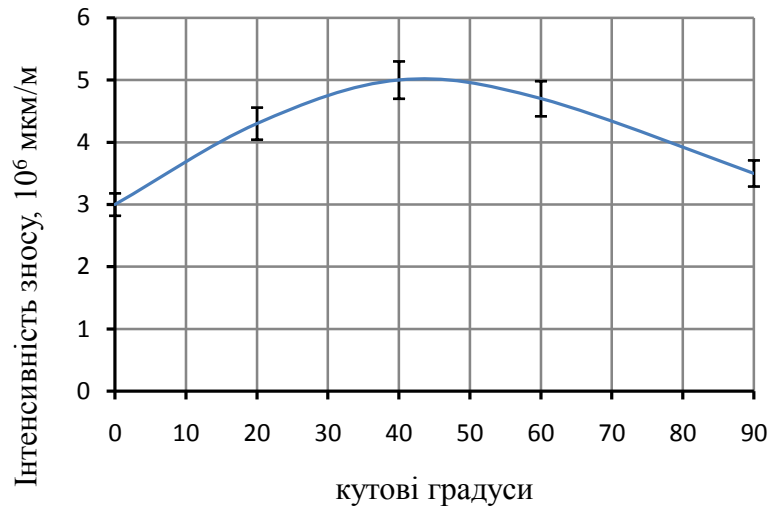


Рисунок 4.13 - Залежність інтенсивності зносу ВВКМ на основі тканини «Етан» від повороту плоскості тертя по відношенню до ниток основи

Коефіцієнти тертя для піроущільнених ВВКМ (рис. 4.10) по Експоненціальному закону ЗНИЖУЮТЬСЯ с 0,25 до 0,12. Знос має екстремальний вид с максимальним значенням  $5,2 \cdot 10^{-6}$  мкм/м для плоскості тертя з кутом 35 градусів.

Для ВВКМ на основі тканини «Етан» коефіцієнт тертя має мінімальне екстремальне значення для поверхні тертя, розташованої під кутом 30 градусів до ниток основи (рис. 4.12). Інтенсивність зносу має екстремальне значення  $5 \cdot 10^{-6}$  мкм/м для куту сковазання 42 градуса до ниток основи.

Представляє практичний інтерес зміна характеристик ВВКМ від перестановки технологічних переділів піроущільнення та термообробки. В таблиці 4.9 наведені характеристики, отримання на зразках циліндричних заготовок, намотаних вуглецевих волокон ВМН-4 и фенолоформальдегідним зв'язуючим.

Таблиця 4.9 - Зміна характеристик ВВКМ по технологічним переділам

Характеристики	Карбонізація	Піроущільнення	Термообробка		
			2023	2373	2673
Температура, К	1173	1323	2023	2373	2673
Щільність, що вважається, г/см <sup>3</sup>	1,32	1,36	1,35	1,29	1,31

Міцність при згинання, МПа	320	380	355	330	310
Динамічний модуль пружності, ГПа	95	105	130	125	110

З даних таблиці 4.9 слідує, що термообробка знижує щільність, що вважається піроушільність ВВКМ з 1,36 до 1,31 г/см<sup>3</sup>. Динамічний модуль пружності підвищується на 25 % при термообробці до 2023 К та потім знижується на 20 % при 2673 К.

Міцність на згинання рівномірно знижується з 380 МПа у піроушільнених зразках до 310 МПа після термообробки при 2673 К.

#### **4.5 Дослідження ерозійної стійкості у високоенергетичних потоках газів**

Високоенергетичні характеристики газу забезпечуються величинами температури і швидкості потоку. Швидкість потоку визначається об'ємною витратою кожного компонента газового потоку з урахуванням хімічних реакцій і температурної дії.

Температура потоку визначається тепловиділенням при хімічній взаємодії компонентів газу з урахуванням їх пайового вмісту.

Окислювально-відновний потенціал газового потоку визначається перевищенням стехіометричного співвідношення за вмістом компонентів з окислювальною або відновною характеристикою.

##### **4.5.1 Розрахунок швидкостей газового потоку**

Склад газового потоку складається з кисню, пропана і продуктів їх хімічної взаємодії:



З рівняння (4.37) виходить, що на окислення 52 г пропана необхідно витратити 160 г кисню. В результаті реакції виходить 132 г CO<sub>2</sub> і 80 г пари води.

Стехіометричне співвідношення C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – O<sub>2</sub> в об'ємних витратах складе:

$$\frac{Q_{C_3H_8}}{Q_{O_2}} = 0,2. \quad (4.38)$$

Вважаючи, що при температурі згорання пропана в середовищі кисню, пари води досить близькі до ідеального газу, можна отримати:

$$Q_{CO_2+H_2O} = Q_{C_3H_8} + Q_{O_2} = 6Q_{C_3H_8}. \quad (4.39)$$

В результаті температурного розширення при горінні (4.37) відбувається збільшення об'єму продуктів реакції :

$$Q_{CO_2}^T = Q_{CO_2+H_2O} \cdot \frac{T_2}{T_1}, \quad (4.40)$$

де T<sub>1</sub> - температура подачі C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – O<sub>2</sub> в пальник;

T<sub>2</sub> - температура полум'я.

Технічні характеристики пальника забезпечують температуру згорання C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> в середовищі O<sub>2</sub>:

$$T = 2170 \text{ К}. \quad (4.41)$$

З обліком (4.39) і (4.41) по формулі (4.40) і визначиться об'ємний потік продуктів згорання по реакції (4.37):

$$Q_{CO_2+H_2O}^T = 6Q_{C_3H_8} \cdot \frac{2170}{293} = 44,5 \cdot Q_{C_3H_8}. \quad (4.42)$$

Відновний потенціал газового потоку визначається надлишковим вмістом  $C_3H_8$  по відношенню до стехіометричного складу. В цьому випадку об'ємна витрата  $C_3H_8$  в продуктах реакції (4.37) визначиться за формулою:

$$Q_{C_3H_8}^{on} = \left( Q_{C_3H_8} - \frac{1}{5} \cdot Q_{O_2} \right) \cdot \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.43)$$

Загальний об'ємний потік продуктів реакції визначиться за формулою:

$$Q_{np. v}^T = \left( \frac{162}{30} \cdot Q_{O_2} + Q_{C_3H_8} \right) \cdot \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.44)$$

Лінійна швидкість продуктів реакції окислення пропана в середовищі кисню в умовах відновного полум'я визначиться за формулою:

$$V_{np}^B = \frac{Q_{np}^T}{S}, \quad (4.45)$$

де  $S$  - площа поперечного перерізу витікання продуктів реакції.

Окислювальний потенціал газового потоку визначається надлишковим вмістом  $O_2$  по відношенню до стехіометричного значення.

В цьому випадку об'ємна витрата  $O_2$  визначиться за формулою:

$$Q_{O_2}^{on} = \left( Q_{O_2} - \frac{1}{5} \cdot Q_{C_3H_8} \right) \cdot \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.46)$$

Загальний об'ємний потік продуктів реакції в умовах окислювального потенціалу визначиться за формулою:

$$Q_{np. O_2}^T = \left( \frac{64}{30} \cdot Q_{C_3H_8} + Q_{O_2} \right) \cdot \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.47)$$

Лінійна швидкість потоку в умовах окислювального полум'я визначиться за формулою:

$$V_{np}^O = \frac{Q_{np. O_2}^T}{S}. \quad (4.48)$$

Співвідношення (4.43) визначає потужність відновного потенціалу, а співвідношення (4.46) - потужність окислювального потенціалу.

Відносний відновний потенціал визначиться за формулою:

$$N_{C_3H_8}^B = \frac{Q_{C_3H_8} - \frac{1}{5} Q_{O_2}}{\frac{162}{30} Q_{O_2} + Q_{C_3H_8}} \quad (4.49)$$

Відносний окислювальний потенціал визначиться за формулою:

$$N_{O_2}^O = \frac{Q_{O_2} - \frac{1}{5} Q_{C_3H_8}}{\frac{64}{30} Q_{C_3H_8} + Q_{O_2}} \quad (4.50)$$

На рис. 4.14 представлено витрати кисню і пропану для різних значень потенціалу відновного.

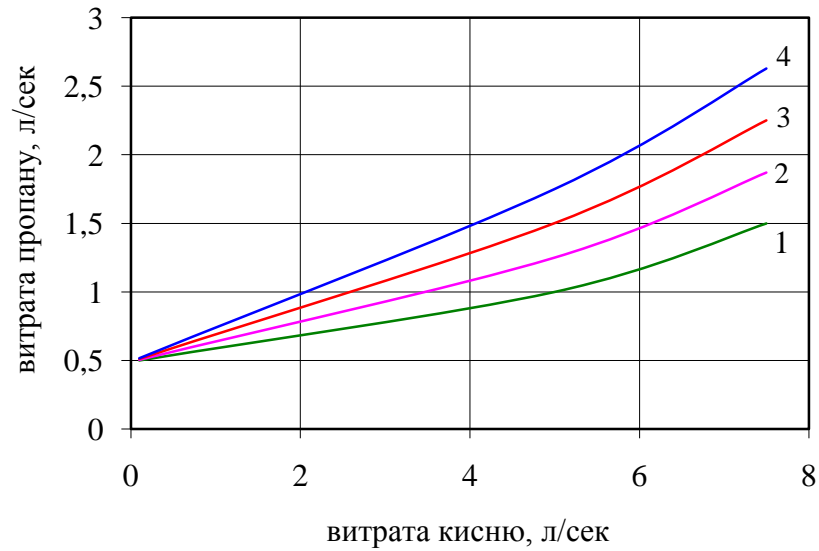


Рисунок 4.14 - Витрати кисню і пропану для різних значень відновного потенціалу (1 –  $N^B = 0$ ; 2 –  $N^B = 0,05$ ; 3 –  $N^B = 0,10$ ; 4 –  $N^B = 0,15$ )

На рис. 4.15 представлено витрати пропану і кисню для різних значень окислювального потенціалу

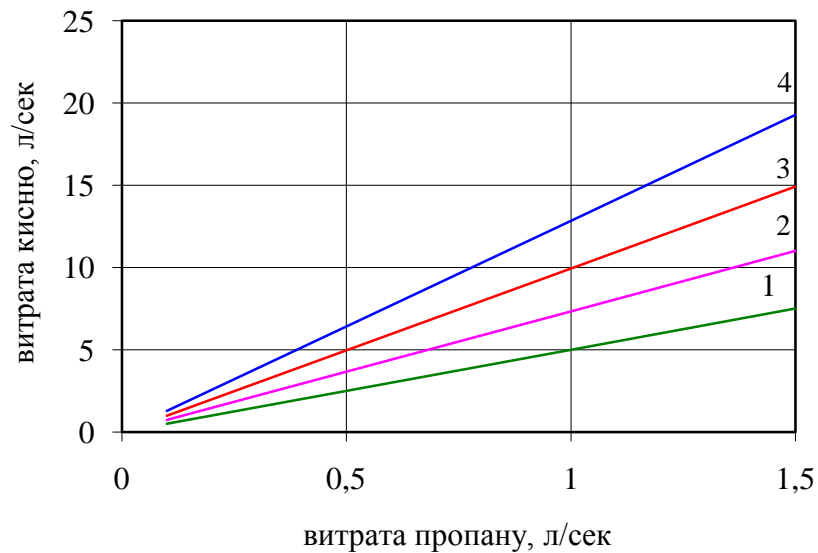


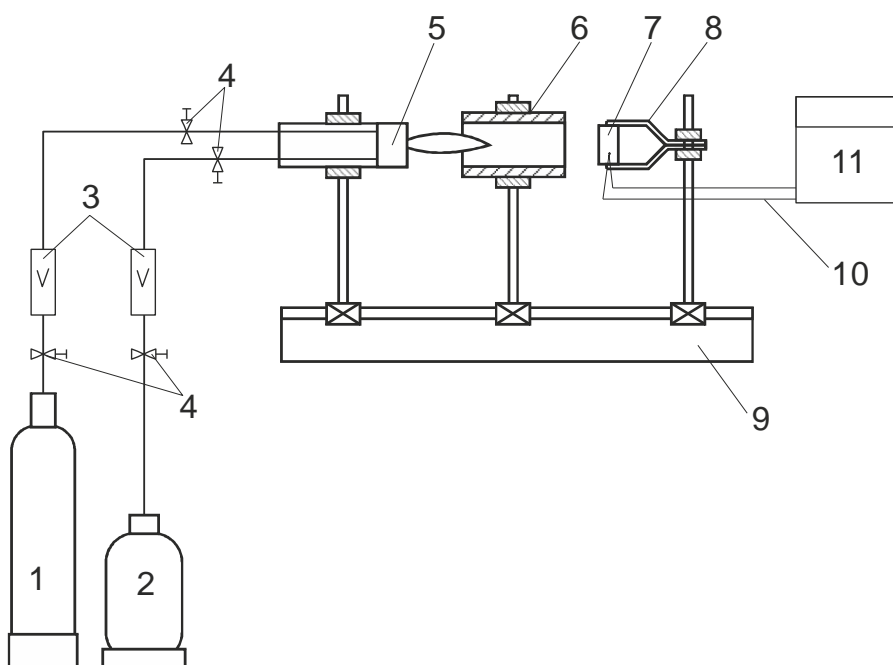
Рисунок 4.15 - Витрати пропану і кисню для різних значень окислювального потенціалу (1 –  $N^O = 0$ ; 2 –  $N^O = 0,05$ ; 3 –  $N^O = 0,10$ ; 4 –  $N^O = 0,15$ )

#### 4.5.2 Обладнання для проведення експериментального дослідження



Схема установки для експериментального визначення величини зносу у високотемпературних потоках газу представлена на рис. 4.16

Установка працює таким чином. На редукторах балонів з киснем і пропаном встановлюється робочий тиск. Відкривається вентиль 4 (рис. 4.16) перед ротаметром пропана, а вентилем 4 після ротаметра встановлюється витрата пропана на рівні 0,1 л/с і підпалюється факел на пальнику 5. Потім встановлюється вибрана витрата пропана і встановлюється витрата кисню, відповідна вибраному відносному відновному потенціалу (рис. 4.14) або відносному окислювальному потенціалу (рис. 4.15).



- |                       |                        |
|-----------------------|------------------------|
| 1 - балон з киснем;   | 6 - керамічний екран;  |
| 2 - балон з пропаном; | 7 - зразок;            |
| 3 - ротаметри;        | 8 - фіксатор зразка;   |
| 4 - вентилі;          | 9 - основа;            |
| 5 - пальник;          | 10 - термопара ВР5/20; |
|                       | 11 - КСП- 10.          |

Рисунок 4.16 - Схема установки для визначення зносу термокавітаційного у високотемпературних потоках газу

У фіксаторі 8 (рис. 4.16) встановлюється зразок досліджуваного матеріалу 7. Зразок поміщається на заданій відстані від зрізу керамічного екрану. Із зворотного боку зразка фіксується термопара, підключена до приладу КСП, що записує температуру, - 10 (поз. 11, рис. 4.16).

### 4.5.3 Проведення дослідження

Зразки досліджуваного матеріалу виготовляються у вигляді прямокутника з розмірами  $(30 \pm 5) \times (45 \pm 5)$  і завтовшки, відповідною досліджуваного матеріалу.

Із зворотного боку зразка формується отвір під установку термопари діаметром  $5 \pm 1$  мм завглибшки  $3 \pm 1$  мм.

Геометричні розміри зразка вимірюються з точністю 0,1 мм. Визначається маса зразка з точністю  $0,05 \pm 0,01$  г. Замірні характеристики заносяться в журнал випробувань.

Виготовляється не менше трьох зразків для визначення зносу термокавітаційного для кожного режиму, що задається призначеним відносним потенціалом окислювального або відновного типу і заданою витратою пропана і визначеним по графіках рис. 4.14 і рис. 4.15 витратою кисню.

Тривалість режиму досвіду складає 60 секунд для кожного міліметра товщини зразка. Швидкість потоку гарячих газів визначається по формулах (4.48) або (4.50).

Після закінчення режиму зразок витягається з фіксатора 8 (рис. 4.16) і охолоджується в ексикаторі в середовищі аргону.

Після охолодження зразок зважується і вимірюються його геометричні параметри.

Масовий термокавітаційний знос визначається за формулою:

$$I_M = \frac{m_o - m_k}{F \cdot \tau}, \quad (4.51)$$

де  $I_M$  - масовий знос, г/мм<sup>2</sup>·с;  
 $m_o, m_k$  - маса зразка до і після випробувань, г;  
 $F$  - площа зразка, мм<sup>2</sup>;  
 $\tau$  - тривалість режиму, с.

Лінійний знос визначається за формулою:

$$I_L = \frac{I_M}{\rho}, \quad (4.52)$$

де  $I_L$  - лінійний знос, мм/с;  
 $\rho$  - щільність матеріалу, г/мм<sup>3</sup>.

Візуально виробляється фактографічний аналіз зношеної поверхні.