

Список литературы

1. Лупейко Т.Г., Лопатина И.Б., Лопатин С.С., Гетман И.П. Пористая магнитоэлектрическая керамика на основе цирконата-титаната свинца и феррита никеля. Неорганические материалы. -1991. -Т.27. №11. -С.2394-2396.
2. Wersing W., Lubitz K., Mohaupt J. Dielectric, elastic and piezoelectric properties of porous PZT ceramics. Ferroelectrics. -1986. -V.68. №1/4. -P.77-97.
3. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. М.: ИЛ. 1962. -504 с.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В CVD-РЕАКТОРЕ С УЗКИМ ЗАЗОРОМ МЕЖДУ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

Гринчук П. С., Кияшко М. В.

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь. E-mail: gps@hmti.ac.by, manilmsteen@tut.by

Получение, исследование и применение углеродных наноматериалов (УНМ) являются перспективными и интенсивно развивающимися направлениями. Для ряда целей желательно получение слоя наноматериалов на плоской подложке. Один из основных методов синтеза УНМ – газофазное химическое осаждение (chemical vapor deposition, CVD) в присутствии катализатора (Ni, Fe, Co, их соединения). Классический CVD-реактор для получения УНМ представляет собой подогреваемую кварцевую трубку, по которой протекает смесь углеводородного газа и газа-носителя. При синтезе УНМ на плоской подложке цилиндрический реактор обладает рядом недостатков [1]. Это связано с малой величиной соотношения площади каталитической поверхности осаждения S и реакционного объема V . Из-за малого отношения S/V в процессе роста УНМ на подложке участвует лишь малая доля углеводородного газа, протекающего через реактор. Это может приводить к неэффективному использованию сырья и образованию нежелательных продуктов пиролиза в объеме реактора [1, 2]. Увеличить соотношение S/V и повысить эффективность процесса CVD можно путем замены цилиндрической формы реактора на щелевидную.

Для исследования влияния геометрических параметров реактора на эффективность метода CVD проводились эксперименты по получению УНМ в щелевидном и в цилиндрическом реакторах при одних и тех же условиях. Схема плоского щелевидного реактора показана на рис. 1. Две никелированные медные пластины 1 размерами 78×504 мм зафиксированы параллельно друг другу на расстоянии 6 мм с помощью уложенной между ними по периметру проставки 3 , оснащенной трубками подачи 4 и отвода 5 газа. Для равномерного распределения потока газ вводится в зазор между пластинами по треугольному каналу. В случае с цилиндрическим реактором (рис. 2) внутри трубы реактора располагалась одна из тех же пластин, которые использовались в щелевидном реакторе. Длина кварцевой трубы – $0,8$ м, внутренний диаметр – $0,112$ м.

Оба эксперимента проводились при атмосферном давлении. В качестве сырья использовалась одна и та же пропан-бутановая смесь, разбавленная азотом. Температура пластин поддерживалась постоянной при 710 °С, расход углеводородной смеси составлял $0,5$ л/мин, азота – $1,5$ л/мин для н. у. Подача сырья в эксперименте со щелевидным реактором длилась 42 мин, с цилиндрическим – 55 мин. В процессе экспериментов измерялись перепад давления на входе и на выходе реактора, концентрация водорода в отработанной газовой смеси, брались пробы газа на входе и на выходе для хроматографического анализа. Концентрация H_2 в смеси на выходе может служить индикатором интенсивности пиролиза и, следовательно, осаждения углерода на подложке.

В обоих экспериментах концентрация H_2 выходила на постоянный уровень: 30 об. % в случае со щелевидным реактором и 25 об. % – с цилиндрическим. В щелевидном реакторе после ~30 мин осаждения перепад давления стал быстро расти, что обусловлено зарастанием узкого зазора между пластинами углеродом. В цилиндрическом реакторе такого роста давления не наблюдалось.

В результате обоих экспериментов на никелевых поверхностях образовался рыхлый углеродный слой. В случае со щелевидным реактором он практически полностью заполнял зазор между пластинами на входе в реактор. По мере удаления от входа в реактор слой на обеих пластинах становился тоньше, а вблизи выхода почти исчезал. Такое распределение углерода на пластинах указывает на то, что углеводородное сырье быстро вырабатывалось, проходя по каналу реактора, и вблизи его выхода газовая смесь была сильно обеднена углеродом. В случае с цилиндрическим реактором углерод был одинаково неравномерно распределен на никелевой поверхности как вдоль так и поперек пластины.

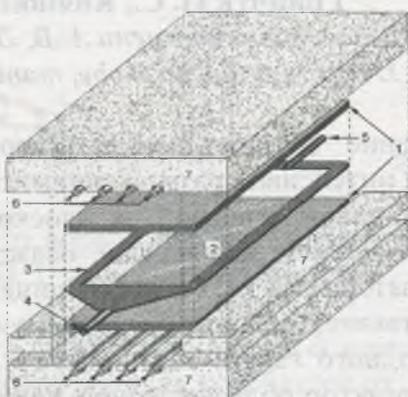


Рисунок 1 – Схема щелевидного реактора:

1 – медные пластины; 2 – никелевое покрытие; 3 – проставка; 4, 5 – трубки подачи и отвода газа соответственно; 6 – нагреватели; 7 – теплоизоляция

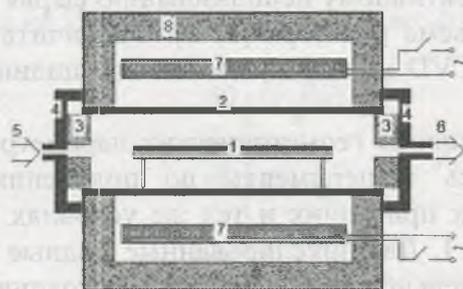


Рисунок 2 – Схема цилиндрического реактора:

1 – никелированная пластина; 2 – кварцевая труба; 3 – теплоизолирующие вставки; 4 – крышки реактора; 5, 6 – подача и отвод газа; 7 – нагреватели; 8 – футеровка

Хроматографический анализ состава газа на выходе из реактора показал, что в случае со щелевидным реактором содержание метана и этана в продуктах пиролиза меньше, чем в случае с цилиндрическим, а водорода – больше (рис. 3а). Это свидетельствует о более полной конверсии сырья в щелевидном реакторе по сравнению с цилиндрическим. Выход углерода в щелевидном реакторе составил 70 ат. %, а удельная производительность – 6,9 г/(м²·мин), что на 22–23 % больше, чем в трубчатом реакторе при тех же самых параметрах осаждения. Анализ с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) не выявил значимой разницы в структуре материала, полученного в обоих экспериментах. Материал состоит из углеродных нитей диаметром 100–500 нм (рис. 3б) и нановолокон диаметром от 20 нм (рис. 3в).

Эффективность роста углерода на каталитической подложке зависит от диффузионного транспорта к ней молекул сырья. Выполним оценку для щелевидного реактора, канал которого имеет длину L , ширину B и высоту H . Характерные времена t_g пребывания газовой смеси в реакторе и t_d диффузии углеродсодержащих молекул из центральной плоскости канала к каталитическим стенкам реактора:

$$t_g = \frac{L}{U}, t_d = \frac{(H/2)^2}{D_c}, \quad (1)$$

где U – средняя скорость потока, D_c – коэффициент диффузии углеродсодержащих молекул в газовой смеси. Чтобы молекулы сырья успевали достичь подложки за время прохождения по реактору, необходимо выполнение условия $t_d \ll t_r$, или, с учетом уравнения состояния идеального газа,

$$H \ll 4LB \frac{pM_{mix}D_c}{GRT}, \quad (2)$$

где G – массовый расход газовой смеси, M_{mix} – средняя молярная масса смеси, p – давление, T – температура, R – универсальная газовая постоянная.

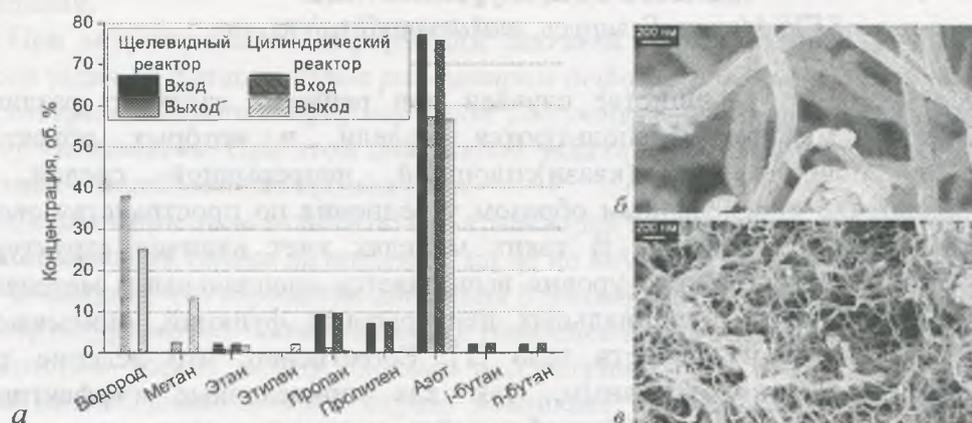


Рисунок 3. *а* – Состав газа на входе и на выходе реактора; *б, в* – характерные изображения микроструктуры углеродного материала (СЭМ).

Для условий проведенного в щелевидном реакторе эксперимента (2) равносильно неравенству $H \ll 0,1$ м, то есть зазор между пластинами может быть увеличен в несколько раз без значимой потери эффективности использования сырья. При этом производительность щелевидного реактора может увеличиться просто за счет возможности более длительного синтеза УНМ до полного зарастания канала. Путем выполнения аналогичной оценки для пластины в цилиндрическом реакторе и сравнения с условием (2) легко показать, что диффузионный транспорт сырья к плоской каталитической поверхности в щелевидном реакторе всегда эффективнее, чем в цилиндрическом. Но помимо пиролиза углеводородного сырья на катализаторе также могут происходить нежелательные реакции пиролиза в объеме реактора. Вклад реакций на поверхности катализатора в общий процесс пиролиза определяется отношением S/V площади каталитической поверхности к реакционному объему. Для эффективного осаждения углерода на катализаторе надо обеспечить достаточно большое значение S/V . Для щелевидного реактора $S/V \sim 1/H$, что следует учитывать при выборе величины зазора наряду с условием (2). Для цилиндрического реактора S/V обратно пропорционально радиусу трубы. Это препятствует повышению производительности цилиндрического реактора за счет увеличения его размеров и делает щелевидный реактор более пригодным для крупномасштабного производства УНМ.

Список литературы

1. CNT-infused carbon fiber materials and process therefor : pat. 12/714,381 US, Int. Cl. B05C 13/02, B82Y 30/00, U.S. Cl. 118/620, 118/500, 977/843 / Tushar K. Shah, Slade H. Gardner, Mark R. Alberding, Harry C. Malecky ; assignee Lockheed Martin Corporation, Bethesda, MD. – № 20110168089A1 ; filed 26.02.10 ; pub. 14.07.11 // Patent Application Publication. – 2011. – 11 p.

2. Кияшко, М. В. Получение наноструктурированных углеродных материалов на каталитических поверхностях CVD-методом. Экспериментальные результаты для реактора цилиндрической геометрии / М. В. Кияшко, П. С. Гринчук. – Минск, 2012. – 53 с. – (Препринт / НАН Беларуси, Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова ; № 3).

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МАТЕРИАЛОВ С УЧЕТОМ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ

Макаева Т.А., Журавков М.А.

БГУ, Минск, Беларусь, makaevata@yahoo.com

В настоящее время в большинстве случаев при решении задач из различных разделов и областей механики используются модели, в которых объект/тело рассматривается в приближении (квази)сплошной непрерывной средой, что подразумевает выполнение определенным образом усреднения по пространству свойств среды и параметров деформирования. В таких моделях учет наличия структурных неоднородностей разного масштабного уровня выполняется специальными методами и подходами, например введением специальных непрерывных функций, описывающих изменение физико-механических свойств тела [1]. Естественно, что ведение таких функций является достаточно условным, так как приведенные (эффективные, интегральные и т.п.) механические свойства областей в случае, например, значительных «резких» изменений свойств среды, могут значительно отличаться от соответствующих реальных значений. В то же время исследования последних лет убедительно показали, что при деформировании объектов сложного внутреннего строения существенную роль играют локальные деформации, обусловленные относительными перемещениями и деформациями его структурных составляющих. Очевидно, что структура/микроструктура среды существенным образом влияет на характер ее деформирования и напряжённое состояние (композиционные материалы, горные породы, мелкозернистые материалы, наноструктуры и т.д.). Так при разработке моделей разрушения геоматериалов, искусственных композитов необходимо принимать в расчет возможность образования блочной структуры, учитывать ее тип, соотношения размеров блоков и их ориентировку в пространстве, характер и тип деформирования как отдельных блоков, так и межблокового пространства.

Новые структуры в породных массивах могут формироваться и проявляться, например, при наступлении предельного состояния в породной толще [1, 2]. Деформирование такой среды в дальнейшем во многом определяется образовавшейся внутренней структурой. Например, блочная структура в массиве может образовываться таким образом, что сплошность массива при этом в целом сохраняется. В дальнейшем деформация такого объекта происходит за счет скольжения блоков друг относительно друга и, может быть, их поворотов. При возникновении блочной структуры сопротивление породного массива деформированию уменьшается, но, все же, остается конечным. Очевидно, что в этом новом состоянии массива связь между напряжениями и деформациями отлична от общепринятой в механике деформируемого твердого тела