

ностном слое покрытия. Проведена численная оценка диапазонов оптимальных значений режимных параметров импульсного электронно-пучкового облучения напыленного металлокерамического покрытия, позволяющих реализовать контролируемую термообработку металлокерамического покрытия в условиях твердо-жидкофазного взаимо-

действия компонентов металлокерамической композиции между собой и со стальной основой.

Результаты получены при частичной поддержке РФФИ, грант № 07-08-00209 на 2007-2008 гг. «Фундаментальные исследования механизмов формирования и закономерностей эволюции структуры и физико-механических свойств плазменных металлокерамических покрытий в условиях электронно-пучковой обработки».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчаренко В.Е., Псахье С.Г., Колобова Е.Г. Электронная обработка безвольфрамовой металлокерамики. I. Влияние на микроструктуру поверхности и стойкость в режиме резания // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 5. – С. 17–20.
2. Овчаренко В.Е., Псахье С.Г., Лапшин О.В. Электронная обработка безвольфрамовой металлокерамики. II. Структурные превращения в поверхностном слое // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 1. – С. 31–34.
3. Ovcharenko V.E., Yu Baohai, Psakhie S.G. Electron-beam treatment of tungsten-free TiC/NiCr cermet. I: Influence of sub-surface layer microstructure on resistance to wear during cutting of metals // Journal Materials Science & Technology. – 2005. – V. 21. – № 3. – P. 427–429.
4. Yu Baohai, Ovcharenko V.E., Psakhie S.G., Lapshin O.V. Electron-beam treatment of tungsten-free TiC/NiCr cermet. II: Structural transformation in the sub-surface layer // Journal Materials Science & Technology. – 2006. – V. 22. – № 4. – P. 511–513.
5. Головин А.А., Солоненко О.П. Нестационарный сопряженный теплообмен и фазовые превращения при высокоэнергетической обработке поверхности. Ч. 1. Вычислительный метод и его реализация // Теплофизика и аэромеханика. – 2007. – Т. 14. – № 3. – С. 413–428.
6. Солоненко О.П., Головин А.А. Нестационарный сопряженный теплообмен и фазовые превращения при высокоэнергетической обработке поверхности. Ч. 2. Моделирование технологических процессов // Теплофизика и аэромеханика. – 2007. – Т. 14. – № 4. – С. 623–638.
7. Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н. Низкоэнергетические электронные пучки субмиллисекундной длительности: получение и некоторые аспекты применения в области материаловедения // В кн.: Структура и свойства перспективных металлических материалов. – Гл. 13. – С. 345–382 / Под общ. ред. А.И. Потеева. – Томск: Изд-во «НТЛ», 2007. – 580 с.
8. Chalmers B. Solidification. – ASM, Metals Park, OH, 1971. – 328 p.

Поступила 26.12.2008 г.

УДК 536.46:519.6

СВЯЗАННАЯ МОДЕЛЬ СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Ti-TiAl₃

С.Н. Сорокова, А.Г. Князева*

Томский политехнический университет

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

E-mail: s_sorokova@tpu.ru

Предложена и исследована математическая модель спекания порошков Ti-TiAl₃ в условиях однородного регулируемого нагрева. Учитывается, что химические превращения происходят с изменением объема и сопровождаются появлением механических напряжений и деформаций дополнительно к напряжениям и деформациям вследствие высоких градиентов температуры. Учтено, что объемные изменения оказывают влияние на тепловые и химические процессы. Исследована эволюция температуры, концентраций элементов и соединений, относительного изменения объема образца и объемных деформаций во времени.

Ключевые слова:

Спекание порошковых прессовок, математическое моделирование, связанные модели.

Перспективным применением спеченных порошковых сплавов Ti-Al является использование их в качестве мишеней (катодов) в технологиях нанесения ионно-плазменных покрытий. Однако порошковые катоды Ti-Al до настоящего времени не нашли широкого применения по причине отсутствия достаточно простой, доступной и высокопроизводительной технологии производства катодов с однородной структурой и приемлемой пористостью. Известны попытки уменьшить пори-

стость порошковых катодов спеканием под давлением [1] или в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с приложением давления [2]. Эти способы характеризуются низкой производительностью и высокой стоимостью готовых изделий. Применение спекания порошковых смесей Ti-TiAl₃ позволяет одновременно достичь приемлемых характеристик пористости спеченных образцов и себестоимости их изготовления в условиях опытно-промышленного производства [3].

Однако для целенаправленного выбора технологических режимов спекания (с получением минимальной пористости) необходимо теоретическое и экспериментальное исследование закономерностей формирования структуры, фазового состава и физико-механических свойств материала при спекании. Известны многочисленные математические модели спекания порошковых смесей и синтеза в твердой фазе [4], основанные на совместном описании тепловых и кинетических явлений. Но ни в одной из известных моделей явно не учитывается, что спекание порошковых смесей часто сопровождается объемными изменениями [3], связанными, в частности, с различием свойств реагентов и продуктов. По мнению различных авторов, объемные изменения, различные в разных условиях синтеза и спекания, могут приводить к изменению кинетических закономерностей, а также состава и структуры конечного продукта. Поэтому при моделировании подобных процессов следует учитывать этот факт.

В этой работе предложена связанная математическая модель спекания в условиях однородного нагрева, в которой учитывается взаимовлияние процессов различной физической природы. Цель работы заключается в исследовании роли объемных изменений в кинетических закономерностях процесса спекания в рамках предложенной модели.

1. Математическая формулировка задачи

Рассмотрим прессовку порошков Ti-TiAl₃ в виде параллелепипеда с размерами $l_1 \times l_2 \times l_3$. В общем случае нестационарная система уравнений, требующаяся для моделирования превращения в деформируемой среде, включает уравнение баланса внутренней энергии в форме уравнения теплопроводности:

$$c\rho \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - 3KT\alpha_T \frac{d\varepsilon_{kk}}{dt} + W, \quad (1)$$

уравнение баланса импульса или уравнение движения

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

и уравнения баланса компонентов

$$\frac{dy_l}{dt} = \varphi_l, \quad l = 1, 2, \dots, n,$$

где T – температура; t – время; c, ρ – эффективная теплоемкость и плотность прессовки; α_T – линейный коэффициент теплового расширения; \mathbf{J}_T – поток тепла; ε_{kk} – первый инвариант тензора деформаций Коши ε_{ij} ; K – изотермический модуль всестороннего сжатия; W – суммарная плотность внутренних источников и стоков тепла вследствие химических реакций; y_l – мольные концентрации реагентов и продуктов; φ_l – кинетические функции; n – количество реагентов и продуктов; \mathbf{v} – вектор скорости; $\boldsymbol{\sigma}$ – тензор напряжений, компоненты которого связаны с компонентами тензора деформаций обобщенными соотношениями Дюамеля-Неймана [5, 6]

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}[\lambda\varepsilon_{kk} - K\omega],$$

где λ, μ – коэффициенты Ламе; δ_{ij} – символ Кронекера,

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j; \\ 0, & i \neq j; \end{cases}$$

ω – относительное изменение локального объема вследствие изменения температуры и концентраций компонентов [7]

$$\omega = 3[\alpha_T(T - T_0) + \sum_{l=1}^n \alpha_l(y_l - y_{l,0})], \quad (2)$$

где $\alpha_l = M_l \bar{\alpha}_l / \rho$, $\bar{\alpha}_l$ – коэффициенты «концентрационного» расширения [6]; индекс нуль относится к начальному состоянию; M_l – молярная масса компонентов.

Из соотношений между компонентами тензоров напряжений σ_{ij} и деформаций ε_{ij} следует обычное для теории термоупругости соотношение между инвариантами

$$\varepsilon_{kk} = \frac{\sigma_{kk}}{3K} + \omega. \quad (3)$$

Для потока тепла используем закон Фурье:

$$\mathbf{J}_T = -\lambda_T \nabla T,$$

где λ_T – коэффициент теплопроводности.

Граничные и начальные условия позволяют конкретизировать задачу.

Предположим, что нагрев образца осуществляется излучением при регулируемом изменении температуры стенок вакуумной печи, а образец свободен от внешних нагрузок. Тогда граничными условиями будут

$$x_1 = 0, \quad x_1 = l_1, \quad x_2 = 0, \quad x_2 = l_2, \quad x_3 = 0, \quad x_3 = l_3,$$

$$-\lambda_T \frac{\partial T}{\partial x} = -\varepsilon_T \sigma_T (T^4 - T_e^4), \quad (4)$$

где σ_T – постоянная Стефана-Больцмана; ε_T – степень черноты. Температура стенок вакуумной камеры T_e меняется по заданному закону:

$$T_e = \begin{cases} v_1 t + T_0, & T \leq T_{c1} \\ v_2 t + T_0, & T_{c1} < T \leq T_{c2}, \\ T_{c2}, & T > T_{c2} \end{cases}$$

где v_1, v_2 – скорости нагрева, известные из эксперимента; T_0 – начальная температура; T_{c1}, T_{c2} – заданные температуры спекания.

В соответствии с диаграммой состояния системы Ti-Al [8], в области атомных концентраций, интересных с практической точки зрения, можем записать систему химических реакций:



Введем обозначения для мольных концентраций реагентов и продуктов реакции, участвующих в превращениях:

$$y_1 = [\text{TiAl}_3]; \quad y_2 = [\text{Ti}], \quad y_3 = [\text{Al}], \\ y_4 = [\text{TiAl}], \quad y_5 = [\text{Ti}_3\text{Al}].$$

Формально-кинетические уравнения записываем с учетом того, что химические реакции тормозятся слоем продукта $y=y_4+y_5$. В макрокинетике для реакций такого типа (гетерогенных реакций) вводятся специальные параметры торможения (m_i, n_i). Кинетические функции для химических реакций будут иметь вид [4, 9]:

$$\phi_i = k_i \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \exp(-m_i y) y^{-n_i}, \quad i = 1, 2, \dots, 6,$$

где k_i – предэкспоненты; R – универсальная газовая постоянная; E_{ai} – энергии активации реакций; i – количество реакций.

На основе закона действующих масс записываем систему кинетических уравнений. Так как число молей в реакциях не сохраняется, для пяти веществ имеем пять уравнений

$$\frac{dy_1}{dt} = -y_1\phi_1 - y_2^2 y_1\phi_3, \quad (5)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = -y_2 y_3\phi_2 - 2y_1 y_2^2\phi_3 - 2y_2^2 y_4\phi_4 - 3y_3 y_2^3\phi_5 + 2y_5\phi_6, \quad (6)$$

$$\frac{dy_3}{dt} = 2y_1\phi_1 - y_2 y_3\phi_2 - y_2^2 y_3\phi_5, \quad (7)$$

$$\frac{dy_4}{dt} = y_1\phi_1 + y_2 y_3\phi_2 + 3y_1 y_2^2\phi_3 - y_2^2 y_4\phi_4 + y_5\phi_6, \quad (8)$$

$$\frac{dy_5}{dt} = y_2^2 y_1\phi_4 + y_3 y_2^3\phi_5 - y_5\phi_6. \quad (9)$$

Зная характерное время химических превращений, можно оценить толщину прогретого слоя по формуле [10]

$$L_* = \sqrt{\kappa t_*},$$

где κ – коэффициент температуропроводности образца, $\kappa = \lambda_r / (\rho c)$; t_* – характерное время химических реакций. Для изучаемого образца $\kappa = 0,266 \text{ см}^2/\text{с}$ и $t_* = 3000 \text{ с}$, тогда $L_* = 28,2 \text{ см}$ и $V = L^3 = 21952 \text{ см}^3$, что во много раз превышает объем образца. Таким образом, мы можем пренебречь распределением температуры в образце и проинтегрировать уравнение температурности (1) по объему с учетом граничных условий (4). В результате получим

$$V_0 c \rho \frac{dT}{dt} = -\varepsilon_T \sigma_T (T^4 - T_e^4) S_n - 3KT \alpha_T V_0 \frac{d\varepsilon_{kk}}{dt} + V_0 W_1, \quad (10)$$

где S_n – площадь всей поверхности образца; V_0 – его объем, $W_1 = \rho \sum_{i=1}^n \frac{h_i}{M_i} \frac{dy_i}{dt}$; h_i – парциальные мольные энтальпии веществ. В итоге мы получаем

систему обыкновенных дифференциальных уравнений (3), (5)–(10).

Так как образец свободен от действия внешних сил, имеем $\sigma_{kk} = 0$. Следовательно, из уравнения (3) получаем простейшее уравнение для определения объемных деформаций:

$$\varepsilon_{kk} = \omega. \quad (11)$$

Тогда можно оценить и объемное изменение образца V/V_0 . Выразим ε_{kk} через плотность:

$$\varepsilon_{kk} = \frac{\rho^{-1} - \rho_0^{-1}}{\rho_0^{-1}} = \frac{V^{-1} - V_0^{-1}}{V_0^{-1}}$$

или

$$\frac{V}{V_0} = \frac{1}{1 + \varepsilon_{kk}}. \quad (12)$$

Подставляя выражение (12) в уравнение теплопроводности (10), учитывая (2), получаем

$$V_0 c \rho \frac{dT}{dt} = -\varepsilon_T \sigma_T (T^4 - T_e^4) S_n - 9KT \alpha_T V_0 \frac{d}{dt} [\alpha_T (T - T_0) + \sum_{i=1}^n \alpha_i (y_i - y_{i,0})] + V_0 \cdot W_1.$$

Собирая подобные слагаемые в уравнении, находим

$$c_{\text{eff}} \frac{dT}{dt} = -\varepsilon_T \sigma_T (T^4 - T_e^4) S_n + W_{\text{eff}}, \quad (13)$$

где $c_{\text{eff}} = V_0 c \rho + 3D \alpha_T$; $D = 3KT \alpha_T V_0$; W_{eff} – суммарный источник тепла вследствие химических реакций (включающий изменение объема в ходе реакции) записывается следующим образом

$$W_{\text{eff}} = V_0 W_1 - 3D W_2 = V_0 \rho \sum_{i=1}^5 \frac{h_i}{m_i} \frac{dy_i}{dt} - 3D \sum_{i=1}^5 \alpha_i \frac{\partial y_i}{\partial t},$$

или с учетом кинетических уравнений (5)–(9) в виде

$$W_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^6 \omega_i, \quad i = 1, \dots, 6,$$

где

$$\omega_1 = Q'_1 y_1 \phi_1; \quad \omega_2 = Q'_2 y_2 y_3 \phi_2; \quad \omega_3 = Q'_3 y_1 y_2^2 \phi_3;$$

$$\omega_4 = Q'_4 y_4 y_2^2 \phi_4; \quad \omega_5 = Q'_5 y_3 y_2^3 \phi_5; \quad \omega_6 = Q'_6 y_5 \phi_6;$$

$$Q'_j = V Q_j - 3D \Delta Q_j,$$

Q_j – теплоты химических реакций,

$$Q_1 = \frac{\rho}{m} (-h_1 + 2h_3 + h_4); \quad Q_2 = \frac{\rho}{m} (-h_2 - h_3 + h_4);$$

$$Q_3 = \frac{\rho}{m} (-h_1 - 2h_2 + 3h_4); \quad Q_4 = \frac{\rho}{m} (-2h_2 - h_4 + h_5);$$

$$Q_5 = \frac{\rho}{m} (-3h_2 - h_3 + h_4); \quad Q_6 = \frac{\rho}{m} (2h_2 + h_4 - h_5).$$

Величины ΔQ_j вычисляются по формулам

$$\Delta Q_1 = (-\alpha_1 + 2\alpha_3 + \alpha_4); \quad \Delta Q_2 = (-\alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_4);$$

$$\Delta Q_3 = (-\alpha_1 - 2\alpha_2 + 3\alpha_4); \quad \Delta Q_4 = (-2\alpha_2 - \alpha_4 + \alpha_5);$$

$$\Delta Q_5 = (-3\alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_4); \quad \Delta Q_6 = (2\alpha_2 + \alpha_4 - \alpha_5).$$

Система уравнений (13), (5)–(9) дополняется условиями в начальный момент времени:

$$t = 0: T = T_0, y_1 = y_{10}, y_2 = y_{20}, y_3 = 0, y_4 = 0, y_5 = 0. \quad (14)$$

2. Оценка параметров

Математическая модель (13), (5)–(9) содержит большое число параметров, которые требуют специального определения. Константы скоростей реакции k_i , энергии активации E_{ai} и теплот химических реакций Q_i , вычисленные с помощью известных термодинамических формул [11, 12], приведены в табл. 1.

Таблица 1. Формально-кинетические параметры реакций

| Физич. величины | Хим. реакции | | | | | |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | I | II | III | IV | V | VI |
| ΔS_i , Дж/(моль·К) | 56,86 | 30,00 | 31,00 | 61,74 | 91,70 | 61,80 |
| k_i , 1/с | $1,20 \cdot 10^{16}$ | $4,18 \cdot 10^{14}$ | $1,65 \cdot 10^{13}$ | $1,90 \cdot 10^{16}$ | $7,00 \cdot 10^{17}$ | $2,00 \cdot 10^{13}$ |
| $E_{a,i}$, кДж/моль | 230 | 260 | 240 | 210 | 290 | 540 |
| Q_i , кДж/см ³ | 1,41 | -2,60 | 4,78 | -0,72 | 1,62 | 0,72 |

Плотность прессовки определяли по формуле:

$$\rho = (\rho_{TiAl_3} y_{10} + \rho_{Ti} y_{20}) (1 - \eta_p),$$

где η_p – доля пор, $\eta_p = 0,3$ [3]; $\rho_{TiAl_3} = 3,37$ г/см³; $\rho_{Ti} = 4,51$ г/см³; $y_{10} = 0,3$ моль/см³; $y_{20} = 0,7$ моль/см³. Теплоемкость образца $c = 1,623$ Дж/(г·К).

В рамках механики сплошной среды коэффициенты концентрационного расширения $\bar{\alpha}_i$ обычно считают экспериментально определяемыми характеристиками. Все теоретические методы оценки этих коэффициентов весьма условны. Наиболее распространенная оценка для системы с химическими реакциями основана на соотношении [13, 14]

$$\bar{\alpha}_i = \frac{1}{3} \frac{v_i}{\sum_l v_l},$$

в котором v_i – молярный объем компонента l . Молярный объем можно определить как

$$v_i = M_i / \rho_i,$$

где M_i – молярная масса, ρ_i – парциальная плотность. Значения коэффициентов $\bar{\alpha}_i$ приведены в таблице 2.

Таблица 2. Коэффициенты концентрационного расширения веществ

| Вещество | TiAl ₃ | Ti | Al | TiAl | Ti ₃ Al |
|---------------------|-------------------|--------|--------|--------|--------------------|
| α_i , 1/моль | 0,4240 | 0,0586 | 0,0186 | 0,1432 | 0,7437 |

В расчетах принято: температура окружающей среды $T_0 = 27$ °С; температуры спекания $T_{cl} = 400$ °С, $T_{c2} = 1200 \dots 1400$ °С; коэффициент температурного расширения $\alpha_T = 19 \cdot 10^{-6}$ 1/К; постоянная Стефана-Больцмана $\sigma_T = 5,67 \cdot 10^{-12}$ Вт/(см²·К⁴); степень чер-

ноты $\sigma_0 = 0,8$; изотермический модуль всестороннего сжатия $K = 175$ ГПа [15]. Размеры образца – $l_1 \times l_2 \times l_3 = 5 \times 5 \times 5$ см; скорости нагрева образца – $v_1 = 5$ град/мин, $v_2 = 5 \dots 10$ град/мин. Эволюция пористости во времени в модели не анализировалась.

3. Результаты исследований

Задача (13), (5)–(9), (14) решалась численно с использованием метода Рунге-Кутты для тепловой части задачи и неявного метода Эйлера для кинетической части. Достоверность результатов подтверждена сравнением с известными аналитическими решениями для частных предельных случаев, качественным сравнением с экспериментом [3] по характеру изменения локально объема и температуры образца. Результатом численного исследования являются фазовый и элементный состав спеченного образца; зависимости концентраций элементов и фаз от времени при различных параметрах модели, отвечающих за технологические условия. Подробное исследование несвязанной модели (в которой не учитывается влияние объемных изменений на поле температуры и, следовательно, на скорость химических реакций), представлено в [7].

Для данной системы и для выбранной области изменения технологических параметров учет связанного характера процессов (когда коэффициент в уравнении теплопроводности (13) отличен от нуля) приводит к понижению температуры (рис. 1, а) в процессе синтеза. Дополнительные затраты энергии на объемные деформации в образце приводят к появлению плато на температурной кривой, не связанного с фазовым переходом (сравните кривые 1 и 2 на рис. 1, а). Локальный максимум на температурных кривых (рис. 1, а) связан в основном с выделением тепла в первой химической реакции [7], для связанной модели локальный максимум также появляется на кинетической кривой для TiAl (рис. 2, а). Вследствие понижения температуры химические реакции в объеме происходят медленнее (рис. 2).

Расчеты показывают, что, не смотря на изменения в кинетике процесса спекания, учет связанного характера разных физических процессов в выбранной области изменения параметров при расчетах не отражается на конечном химическом составе прессовки и относительном изменении конечного объема.

Не исключено, что для другой химической системы результат будет иным.

Выводы

Сформулирована связанная математическая модель процесса спекания порошков системы Ti-TiAl₃, учитывающая кинетические и тепловые явления. Проведена оценка объемных деформаций, возникающих вследствие изменения температуры и концентраций фаз. Исследовано изменение во времени объема прессовки. Показано, что в рамках

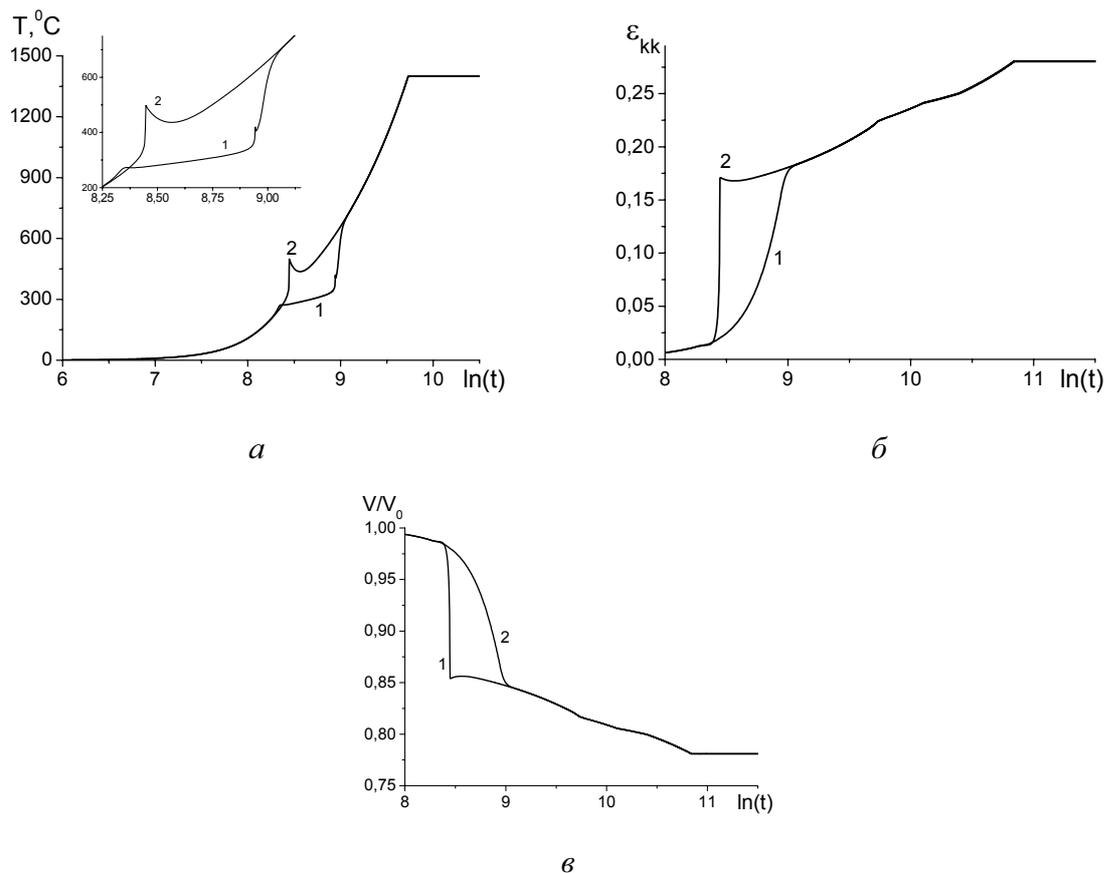


Рис. 1. Температура (а), объемные деформации (б) и относительное изменение объема (в) в процессе нагрева и спекания для связанной (1) и несвязанной (2) формулировок

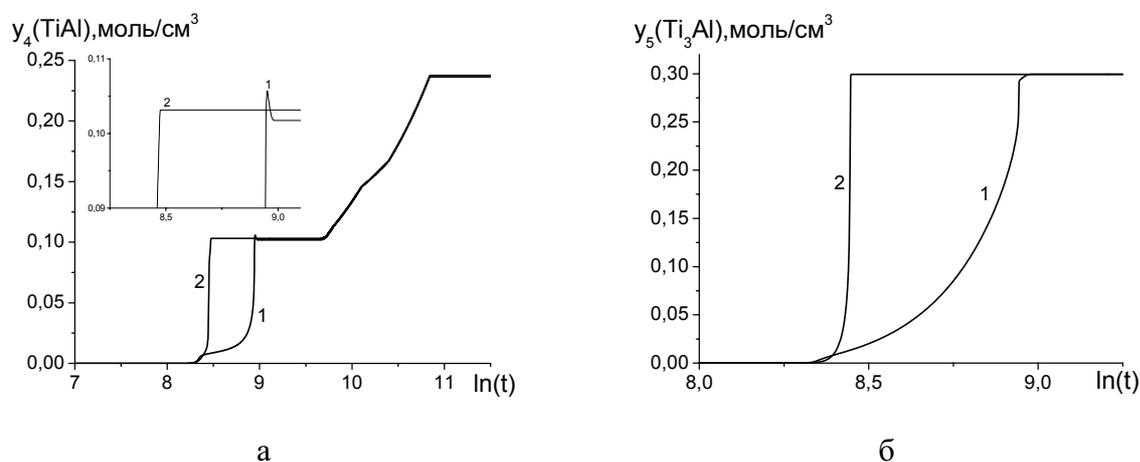


Рис. 2. Изменение концентраций фаз TiAl (а) и Ti_3Al (б) во времени в процессе нагрева и спекания для связанной (1) и несвязанной (2) формулировок

предложенной модели и в выбранной области изменения физических параметров учет связанного характера физических процессов существенно

влияет на динамику процесса спекания, но не отражается на конечном химическом составе прессыковки и относительном изменении ее объема.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kimura A., Murakami T., Yamada K., Suzuki T. Hot-pressed Ti-Al targets for synthesizing $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ films by the arc ion plating method // Thin Solid Films. – 2001. – V. 282. – № 1–2. – P. 101–105.
2. Shtansky D.V., Levashov E.A., Sheveiko A.N., Moore J.J. The structure and properties of Ti-B-N, Ti-Si-B-N, Ti-Si-C-N, and Ti-Al-C-N coatings deposited by magnetron sputtering using composite targets produced by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) // J. Mater. Syn. Proc. – 1998. – V. 6. – № 1. – P. 61–72.

3. Прибытков Г.А., Андреева И.А., Коржова В.В. Влияние состава на формирование структуры при твердофазном спекании порошковых смесей Ti-TiAl₃ // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2007. – Т. 4. – № 2. – С. 128–133.
4. Мержанов А.Г. Теория безгазового горения. – Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1973. – 25 с. Препринт ИХФ АН СССР.
5. Боли Б., Уайнер Дж. Теория температурных напряжений. – М.: Мир, 1964. – 518 с.
6. Еремеев В.С. Диффузия и напряжения. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 479 с.
7. Сорокова С.Н., Князева А.Г. Математическое моделирование объемных изменений в процессе спекания порошков системы Ti-Al // *Физическая мезомеханика*. – 2008. – Т. 11. – № 6. – С. 95–101.
8. Mishin Y., Herzig Chr. Diffusion in the Ti-Al system // *Acta Mater.* – 2000. – V. 48. – № 3. – P. 589–623.
9. Алдушин А.П., Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. О некоторых особенностях горения конденсированных систем с тугоплавкими продуктами реакции // *Доклады АН СССР*. – 1972. – Т. 204. – № 5. – С. 1139–1142.
10. Зарубин В.С. Инженерные методы решения задач теплопроводности. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 328 с.
11. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 583 с.
12. Верятин У.Д., Маширев В.П. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / Под ред. А.П. Зейфорова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
13. Князева А.Г., Романова В.А., Поболь И.Л. Поле напряжений в диффузионной зоне соединения, получаемого электронно-лучевой пайкой // *Физическая мезомеханика* – 2001. – Т. 4. – № 5. – С. 41–53.
14. Князева А.Г. Введение в локально-равновесную термодинамику физико-химических превращений в деформируемых средах. – Томск: Изд-во ТГУ, 1996. – 146 с.
15. Колачев Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – М.: МИСиС, 2005. – 432 с.

Поступила 15.01.2009 г.

УДК 661.847.2+669.57

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ НА ПЛОТНОСТЬ ТАБЛЕТОК ИЗ ОКСИДА ЦИНКА, ОБЕДНЕННОГО ПО ИЗОТОПУ ⁶⁴Zn

Г.М. Скорынин, Д.Б. Кононов, О.А. Морозов, Д.А. Дикарев, Д.В. Тимофеев, Т.И. Гузеева*

ФГУП «Производственное объединение «Электрохимический завод», г. Зеленогорск

E-mail: taifun@ecp.kts.ru

*Томский политехнический университет

E-mail: guzeeva@phtd.tpu.ru

Исследовано влияние температуры прокаливания на плотность, прочность и влагопоглощение таблеток из диоксида цинка, обедненного по ⁶⁴Zn, используемых в системах охлаждения ядерных реакторов. Установлено, что плотность таблеток увеличивается в диапазоне 800...1300 °С в 1,2...1,45 раза и снижается при дальнейшем увеличении температуры. Прочность таблеток в указанном интервале практически постоянна. Определены оптимальные условия для термической обработки таблеток из оксида цинка.

Ключевые слова:

Цинк, оксид цинка, АЭС, водно-химический режим, таблетирование, плотность, прочность, влагопоглощение.

Введение

Цинк, обедненный по изотопу ⁶⁴Zn, применяется в качестве добавки в системах охлаждения ядерных реакторов для улучшения радиационной обстановки при их эксплуатации и ремонте [1]. Добавление цинка снижает количество радиоактивного ⁶⁰Co, образующегося в результате облучения потоком нейтронов природного кобальта, который содержится в конструкционных материалах оборудования. В работе [2] указывается, что оксидные пленки, образующиеся на поверхности трубопровода первого контура АЭС с ВВР (легководный «кипящий» ядерный реактор), являются смесью Fe₃O₄, Fe₂O₃ и шпинели типа MeO·Me₂O₃ (где Me=Fe, Cr, Ni, Co, Mn, Cu и Zn). Экспериментально установлено, что цинк оказывает влияние на эти оксидные пленки и приводит к увеличению доли оксидов типа шпинели. На основе цинка образуются

шпинели с более высокими защитными свойствами, чем шпинели, образованные другими двухзарядными катионами. Цинк и кобальт конкурируют при заполнении катионных вакансий в решетке шпинели. Поэтому при концентрации цинка в теплоносителе 5...15 мкг/дм³ и концентрации кобальта менее 0,1 мкг/дм³ (обычная концентрация кобальта в охлаждающей воде) катионные вакансии преимущественно занимает цинк и препятствует проникновению кобальта в шпинель. Кроме этого, шпинель с заполненными цинком катионными вакансиями затрудняет диффузию других катионов к поверхности раздела: теплоноситель – оксидная пленка и, тем самым, замедляет коррозию стали.

Присутствие ⁶⁰Co в составе оксидной пленки и его накопление в системах охлаждения приводит к увеличению дозы облучения, получаемой персоналом. Введение природного цинка, в системы охлаж-