



На правах рукописи

Исаченко Дмитрий Сергеевич

**ДИНАМИКА ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ
ПРИ НАПРАВЛЕННОМ СИНТЕЗЕ
БОРСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ЯДЕРНЫХ УСТАНОВОК**

Специальность 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2009

Работа выполнена на кафедре "Физико-энергетические установки" физико-технического факультета Томского политехнического университета

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент
Долматов Олег Юрьевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Максимов Юрий Михайлович

доктор физико-математических наук, профессор
Шрагер Эрнст Рафаилович

Ведущая организация: Алтайский государственный технический
университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

Защита состоится "22" сентября 2009 г. в 14.30 часов в 228 аудитории 10 корпуса на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций ДС 212.025.01 при Томском политехническом университете (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30).

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан "20" августа 2009 г.

Ученый секретарь, к.ф.-м.н., доцент



О.Ю. Долматов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ

В соответствии с программой развития атомного энергопромышленного комплекса России на 2007–2010 годы и на перспективу до 2015 года, утвержденной Правительством Российской Федерации планируется реализация ускоренного развития атомного энергопромышленного комплекса для обеспечения геополитических интересов страны. Одной из составляющих данной проблемы являются вопросы, связанные с созданием новых материалов для ядерных установок различного целевого назначения, а также уже эксплуатируемых материалов, но с использованием нетрадиционных технологий получения.

Одной из таких технологий является самораспространяющийся высокотемпературный синтез, открытый академиком А.Г. Мержановым и его научной школой. Суть метода СВС заключается в способности ряда химических элементов и соединений вступать в экзотермическую реакцию, распространяющуюся по объему материала в волновом режиме.

В свою очередь, работа в условиях ядерных установок налагает жесткие требования на свойства синтезируемых материалов. В связи с этим возникает необходимость рассмотрения СВС как направленного синтеза материалов, режимы подготовки и реализации которого дают возможность получить материалы с заданным сочетанием свойств.

Накопленный опыт позволил сформулировать основные этапы реализации направленного СВС материалов ядерных установок:

- поиск систем элементов и соединений, способных обеспечить требуемые свойства;
- определение принципиальной возможности создания таких материалов в режиме СВС;
- эксперименты по синтезу необходимого материала на основе расчетно-теоретического анализа;
- определение технологических приемов, обеспечивающих изготовление элементов различных конструкций из полученных материалов, и их стендовые испытания в условиях, имитирующих реальные воздействия.

С другой стороны свойства материалов во многом определяются их фазовым составом. Дело осложняется тем, что вследствие многостадийности фазообразования при прохождении волны горения имеет место образование в структуре материалов большого числа фазовых составляющих, что не обеспечивает требуемого сочетания свойств конечного продукта. Поэтому важно уже на предварительном этапе проведения СВС рассмотреть формирование температурных полей при распространении волны горения и провести анализ факторов, влияющих на ее динамику. В связи с этим было предложено дополнить подход к направленному синтезу еще одним предварительным этапом:

- расчетно-теоретический анализ факторов управления процессом СВС на основе рассмотрения динамики температурных полей при прохождении волны горения.

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Целью является разработка методов управления процессом СВС борсодержащих материалов для ядерных установок на основе расчетно-теоретического анализа динамики температурных полей при распространении волны горения.

Задачи.

1. Разработка численной модели теплового состояния образцов на основе решения нестационарного уравнения теплопроводности с подвижным источником тепловыделения.
2. Определение закономерностей формирования температурных полей в объеме образца при прохождении волны горения.
3. Расчетно-теоретический анализ влияния параметров подготовки исходной шихты борсодержащих материалов на тепловое состояние образцов в процессе их синтеза.
4. Экспериментальное определение параметров подготовки и проведения процесса СВС в двухкомпонентных борсодержащих системах.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА.

1. Впервые на основании решения нестационарного уравнения теплопроводности с подвижным источником тепловыделения разработана модель теплового состояния двухкомпонентных борсодержащих СВС-систем, позволяющая установить корреляционные связи между параметрами подготовки исходной шихты и динамикой формирования температурных полей при синтезе.
2. Расчетным и экспериментальным путем установлено, что режим распространения волны горения определяется значением геометрического параметра H/D (H – высота образца, D – диаметр образца).
3. Расчетным путем получены и проанализированы закономерности формирования температурных полей при направленном самораспространяющемся высокотемпературном синтезе борсодержащих материалов для ядерных установок.
4. Впервые разработана методика прогнозирования основных параметров подготовки и проведения синтеза борсодержащих двухкомпонентных материалов (плотность реакционной системы, концентрационные пределы нагружения исходной системы реакционно-способными добавками, начальная температура реакционной системы, концентрационные пределы разбавления инертными добавками).
5. Установлено удовлетворительное согласие экспериментальных результатов по синтезу борсодержащих материалов с результатами, полученными в ходе

численного расчета, что позволяет разработать методику получения материалов с заданными свойствами в режиме СВС.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ.

На основании комплекса расчетных и лабораторных экспериментов разработана методика направленного СВС класса двухкомпонентных борсодержащих материалов для использования в ядерных установках.

Результаты работы использованы при выполнении научно-технических программ: программа Рособразования РФ «Целевая финансовая поддержка для развития приборной базы научных исследований», программа Российского фонда фундаментальных исследований «Разработка естественно-научных основ комплекса технологии ядерных топливных элементов с дополнительным барьером безопасности».

Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс подготовки инженеров-физиков по специальности «Ядерные реакторы и энергетические установки», что подтверждается справкой об использовании результатов.

ПОЛОЖЕНИЯ ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ.

1. Математическая модель определения теплового состояния борсодержащих СВС-систем с учетом геометрии исходных образцов и подвижного источника тепловыделения.
2. Результаты численных экспериментов по определению влияния плотности исходного образца, концентрационных пределов нагружения исходной шихты компонентов, степени разбавления инертными добавками и начальной температурой процесса на динамику формирования температурных полей в процессе направленного синтеза двухкомпонентных борсодержащих СВС-систем.
3. Сравнительный анализ параметров подготовки и проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, полученных в ходе экспериментов по синтезу борсодержащих материалов, и факторов управления СВС на стадии подготовки исходной шихты, установленных в рамках модели теплового состояния.

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА.

Личный вклад автора заключается в постановке целей и формулировке задач исследований, обосновании выбора теоретических и расчетных методов решения поставленных задач, анализе полученных данных и их интерпретации. Автор принимал непосредственное участие в разработке расчетно-теоретических моделей, обработке полученных данных, подготовке материалов докладов и публикаций, выводов и заключений по работе.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ.

Материалы работы были представлены и докладывались на X Юбилейной международной практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современная техника и технологии», Томск, 2004 г.; научно-практической конференции молодых работников СХК «Молодежь ЯТЦ: наука и производство», г. Северск, 2005 г.; I молодежной конференции на Ленинградской АЭС, г. Сосновый Бор, 2005 г.; III международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности», г. Томск, 2005 г.; конференции «Инновации в атомной отрасли: проблемы и решения», г. Северск, 2006 г.; конференции «Полярное сияние-2006: «Ядерное будущее: безопасность, экономика и право», г. Санкт-Петербург, 2006 г.; IV международной практической конференции «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности», г. Томск, 2007 г.; XIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии», г. Томск, 2007 г.; научно-практической конференции молодых специалистов и аспирантов «Молодежь ЯТЦ: наука и производство», г. Северск, 2007 г.; XI международной молодежной конференции «Полярное сияние-2008 «Ядерное будущее: технологии, безопасность и экология», г. Санкт-Петербург, 2008 г.; XIV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии», г. Томск, 2008 г.; XIV Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ-14», г. Екатеринбург, 2008 г.

ПУБЛИКАЦИИ.

По теме диссертации опубликовано 19 печатных работ: статей – 5, докладов (тезисов) на конференциях – 14.

ОБЪЕМ И СТРУКТУРА.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, заключения и списка литературы, изложенных на 129 страницах машинописного текста. Содержит 45 рисунков, 20 таблиц, и список литературы, включающий 70 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна полученных результатов, приведены практическая значимость, защищаемые положения и личный вклад автора, структура диссертационной работы.

В первой главе рассмотрены основы теории СВС, получение функциональных борсодержащих материалов в режиме СВС, а также применение функциональной керамики. Выполнен обзор имеющихся методик расчета основных параметров процесса синтеза, таких как скорость

распространения волны горения, структура волны горения, адиабатические температуры горения.

Проблемы создания нетрадиционных материалов различного целевого назначения связаны не только с поиском систем элементов, обеспечивающих те или иные свойства, но и с определением оптимальных способов их получения. Вместе с тем, реализация получения материалов, с заранее заданными свойствами требует использования таких методов получения материалов, которые позволяют управлять реализующимися в процессе их создания прочностными, физическими, химическими и другими свойствами конечных продуктов, а так же прогнозировать необходимые режимы образования, не прибегая к длительному экспериментированию.

Поэтому возникает необходимость поиска нетрадиционных технологических подходов, позволяющих синтезировать материалы с заданными свойствами. Технологией, обладающей значительным потенциалом с точки зрения получения новых материалов, которые могут послужить основой для решения многих проблем в атомной отрасли, является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

В настоящее время в СВС-режиме получен ряд перспективных материалов. При этом определены некоторые закономерности процессов горения и структурообразование в порошкообразных смесях химических элементов при различных режимах предварительной подготовки исходной шихты реагентов и осуществления СВ-синтеза, приводящих к получению ценных конечных продуктов, включая карбиды, бориды, интерметаллиды, сульфиды и др. Однако закономерности синтеза в сложных системах еще мало изучены и ограничиваются сравнительно узким кругом рассматриваемых СВС-систем.

Невозможно получить всего многообразия материалов, ограничиваясь лабораторными экспериментами. Отсюда возникает необходимость проведения предварительного расчетно-теоретического анализа процесса горения в той или иной двухкомпонентной системе.

Целесообразность и преимущества математического моделирования для решения практических задач очевидна для любой технологии, в том числе, для технологий СВС. Первые математические модели были основаны на использовании уравнений теплопроводности и диффузии с источниками. В этих исследованиях, в основном, обсуждались вопросы, относящиеся к феноменологии горения, механизму и теории различных режимов распространения тепловых волн.

Существующие методики, исследующие адиабатические температуры горения, скорость распространения волны горения, рассматривают лишь вопросы, относящиеся к феноменологии горения, механизму и теории различных режимов распространения тепловых волн. При расширении технологических возможностей СВС становится очевидным, что без более углубленных знаний о фазовых и структурных превращениях в волне реакции и конечных продуктах невозможно управлять структурой и характеристиками

синтезированных материалов. Очевидно, что теория твердофазного горения описывает лишь первую стадию СВС, связанную с распространением волны химической реакции, и не описывает вторичные физические и физико-химические процессы за волной, протекающие в продуктах реакции.

Малоисследованными остаются до настоящего времени механизм и динамика структурообразования конечных продуктов. Наибольшее значение имеет получение информации об изменении в волнах СВС микроструктуры образующегося материала (распределение по размерам зерен кристаллитов фазовых составляющих и пор). Решение этой проблемы поможет создать научно-обоснованные приемы повышения прочности синтезируемых материалов и управления фильтрационными характеристиками пористых СВС-материалов. Для ее решения необходима разработка новых, динамических методов диагностики строения вещества на разных стадиях СВС-процесса. Привлекательной задачей является также определение прочностных характеристик среды в зоне горения.

Поэтому возникает необходимость разработки расчетно-теоретической модели горения, учитывающей динамику распределения температуры в объеме образца. Модель, несомненно, является надежной основой для выявления оптимальных условий получения функционально-градиентных материалов, разработки принципов стабилизации фронта СВС, изучения влияний условий синтеза на характеристики процесса горения, а также предварительных оценок фазового состава конечного продукта.

Во второй главе уделяется внимание вопросам построения математической модели горения двухкомпонентных СВС-систем.

В основе модели определения теплового состояния образцов в процессе их синтеза лежит решение нестационарного уравнения теплопроводности:

$$a \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{q_V}{C(T)\rho} = \frac{\partial T}{\partial t},$$

где a – коэффициент температуропроводности, $C(T)$ – теплоемкость, ρ – плотность образца, q_V – объемный источник тепловыделения.

Уравнение представляет собой краевую задачу со следующими граничными условиями:

$$\begin{aligned} 1. \quad \lambda \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} &= \pm \alpha (T_{r=R} - T_s) \pm \varepsilon \sigma (T_{r=R}^4 - T_s^4), \quad \lambda \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{r=0} = 0, \\ 2. \quad \lambda \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=H} &= \pm \alpha (T_{z=H} - T_s) \pm \varepsilon \sigma (T_{z=H}^4 - T_s^4), \quad \lambda \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{z=0} = T_0. \end{aligned}$$

где α – коэффициент теплоотдачи, ε – коэффициент «черноты» поверхности тела, σ – постоянная Стефана-Больцмана, T_s – температура среды, T_0 – температура предварительного подогрева образца.

Для решения представленного уравнения использовался метод переменных направлений, принадлежащего к конечно-разностным методам решения краевых задач.

Коэффициент температуропроводности представляет собой следующее выражение:

$$a(T) = \frac{\lambda(T)}{C(T) \cdot \rho(T)}$$

где $\lambda(T)$ – коэффициент теплопроводности.

При этом учитывался тот факт, что в интервале температур, соответствующих температурам протекания СВС, изменения плотности образца составляют единицы процентов. Аналогичный характер в области рабочих температур носит температурная зависимость коэффициента теплопроводности. Поэтому в рамках разработанной модели изменениями плотности и теплопроводности пренебрегали. В расчетах использовались усредненные значения этих параметров. Температурная зависимость теплоемкости определялась согласно квантовой модели Дебая:

$$C_V(T) = 9Nnk \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2},$$

где $\theta = \frac{hC_0}{k} \left(\frac{9N}{4\pi V} \right)^{1/3}$ – температура Дебая; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; N – концентрация молекул вещества; n – число атомов, содержащихся в N молекул; V – объем, занимаемый веществом; C_0 – скорость звука в рассматриваемом веществе; T – текущая температура вещества.

Для моделирования волны горения используется методика, в основе которой лежит перемещение слоя с некоторой скоростью во времени, в котором происходит тепловыделение Q . Величина тепловыделения определяется следующим соотношением:

$$Q = \frac{W \cdot \rho \cdot v}{\Delta z \cdot n}, \text{ Вт/м}^3$$

где W , Дж/кг — энергетический выход химической реакции; ρ , кг/м³ — реальная плотность образца; v , м/с — скорость распространения волны; n — ширина зоны горения; Δz , м — толщина волны горения.

В ходе работы была разработана методика послыного горения, базирующаяся на результатах приборного эксперимента. В результате экспериментов было выявлено, что возможны два случая распространения волны горения по объему образца (рис. 1).

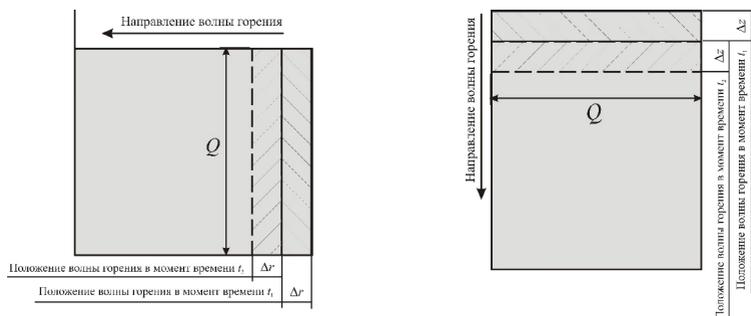


Рис. 1. Возможные направления волны горения по образцу: *a* – распространение от периферии к центру (горение по радиусу); *б* – распространение сверху в низ (горение по высоте).

Распространение фронта волны горения при идентичных условиях теплообмена на свободных поверхностях определяется значением масштабного параметра H/D , где H – высота образца, мм; D – диаметр образца, мм:

1. При $H/D < 0,5$ реализуется кольцевой фронт волны горения.
2. При $H/D > 1$ реализуется плоский фронт волны горения.
3. При $0,5 < H/D < 1$ нет определенности, горение может инициироваться как на торцах, так и на боковой поверхности одновременно.

С учетом полученных результатов были численно реализованы оба варианта фронта горения. Так для кольцевого фронта горения используется неравномерная сетка с увеличением шага по радиусу образца. В случае плоского фронта распространения волны горения применяется следующая методика: весь образец по высоте разбивается на конечное число равных участков, инициация реакции горения осуществляется на верхнем торце.

Изложенная методика решения уравнения теплопроводности с подвижным пространственно-распределенным источником тепловыделения применительно к модели послойного горения, с горизонтально распространяющейся волной, позволяет определить максимальные значения температур, возникающих в волне горения, распределения полей температур в зонах предварительного подогрева и остывания и тем самым дает возможность предсказывать возможный фазовый состав конечного продукта, его физические и химические свойства и др.

В рамках данной модели было получены распределения температуры по высоте (рис.2) и радиусу (рис.3) образца в различные моменты времени для системы W-B.

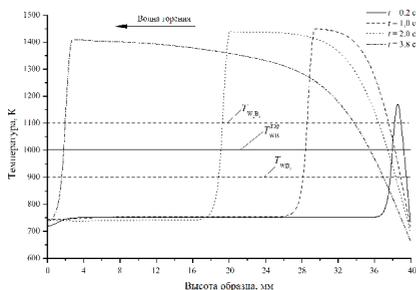


Рис. 2. Распределение температуры по высоте образца в различные моменты времени после начала инициации реакции синтеза.

Горизонтальными линиями обозначены температура инициации ($T_{WB}^И$), нижняя граница температуры образования диборида вольфрама (T_{WB_2}), нижняя граница температуры образования пентаборида дивольфрама ($T_{W_2B_5}$). Таким образом, по полученным распределениям температур можно оценить возможный фазовый состав конечного продукта.

На рис. 4. представлена структура и основные характеристики волны горения, показана зона предварительного, зона реакции и зона остывания.

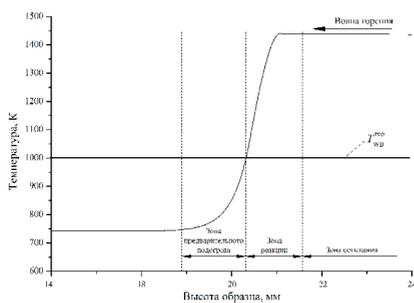


Рис. 4. Структура и основные характеристики волны горения.

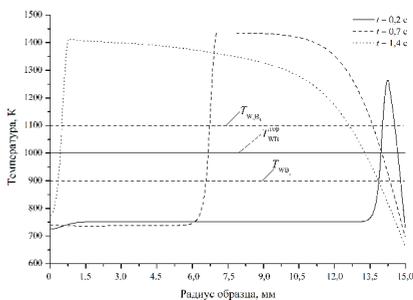


Рис. 3. Распределение температуры по радиусу образца в различные моменты времени после инициации реакции синтеза.

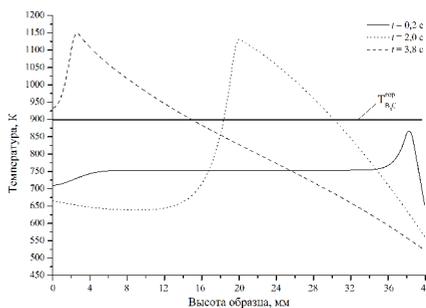


Рис. 5. Распределение температуры по высоте образца в различные моменты времени после начала инициации реакции синтеза карбида бора.

Аналогичным методом было получено распределение температуры по высоте образца в различные моменты времени для системы В-С (рис. 5).

По полученным распределениям температур можно оценивать перепады температур, максимальные значения температур, достигаемые в процессе синтеза, ширины зон реакции и предварительного подогрева. С помощью модели теплового состояния можно получать расчетные термограммы, которые

позволяют оценить изменение температуры в той или иной точке образца, а вместе с тем провести оценку возможного фазового состава конечного продукта.

Главной отличительной особенностью является использование квантовой модели Дебая определения теплоемкостей, которая позволяет связать поля температур с параметрами подготовки исходной шихты, такими как плотность реакционной среды, температура предварительного подогрева.

В третьей главе рассмотрены и проанализированы основные методы управления СВС на стадии подготовки исходной шихты, такие как: изменение плотности исходного образца, энергетический выход, температура предварительного подогрева исходного образца, обуславливающая начальную температуру процесса.

Анализ результатов численного моделирования по определению влияния плотности на формирование температурных полей в процессе синтеза материалов на основе борид вольфрама (рис. 6) показал, что при малых величинах плотности образцов $1200 - 2500 \text{ кг/м}^3$ температуры, развиваемые в процессе синтеза в начальный момент времени, меньше, чем установленные значения температур инициации процесса СВС в системе WB ($1000 - 1150 \text{ K}$). В конечный момент времени при указанных значениях плотностей, температура сравнима и даже превышает температуры, развиваемые при синтезе образцов с более значительной плотностью. Кроме того, имеются значительные перепады по объему образца. Также в конечный момент времени наблюдается значительный спад температуры в зоне остывания, обусловленный установленным в ходе расчетов превышением теплопотерь над величиной энергии реакции. Таким образом, предполагается, что при плотностях системы на основе WB, лежащих в диапазоне $1200 - 2500 \text{ кг/м}^3$, СВС протекать не будет. Начиная с плотностей 5000 кг/м^3 изменение температуры синтеза не значительно, а при увеличении с шагом 1000 кг/м^3 , температура увеличивалась на 25 K . Следовательно, дальнейшее увеличение плотности не приводит к росту температуры процесса, а значит и к изменению фазового состава конечного продукта.

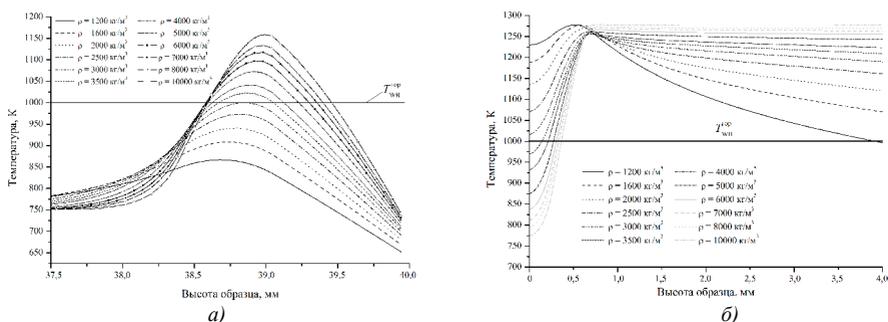


Рис. 6. Распределение температуры по высоте образца для различных плотностей предварительного прессования в момент времени 0,2 с (а) и 3,8 с (б) после инициации реакции синтеза борид вольфрама.

Аналогичным образом определялось влияние плотности образцов на формирование температурных полей в процессе синтеза системы В-С (рис. 7).

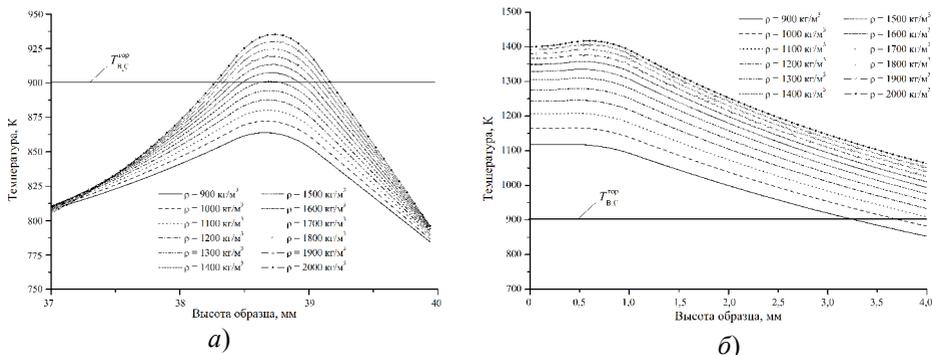


Рис. 7. Распределение температуры по высоте образца для различных плотностей предварительного прессования в момент времени 0,2 с (а) и 3,8 с (б) после инициации реакции синтеза карбида бора.

Расчеты для системы В-С показали, что при плотностях 900 – 1200 кг/м³ температуры, развиваемые в процессе синтеза в начальный момент времени, меньше, чем установленные значения температур инициации для системы В₄С (900 – 950 К). В конечный момент времени при указанных значениях плотностей, температура сравнима со значениями температур СВ-синтеза для исследуемой системы. Следовательно, при плотностях системы на основе В-С, лежащих в диапазоне 900 – 1200 кг/м³, СВС протекать не будет. При увеличении плотности выше 1300 кг/м³ температура горения сравнима с температурой инициации процесса СВС для карбида бора. Дальнейшее увеличение плотности приводит к устойчивому распространению волны горения и снижению теплопотерь в объеме исходной шихты. Изменение температуры процесса при увеличении плотности шихты компонентов незначительно, а значит незначительно изменение фазового состава конечного продукта и, следовательно, свойства получаемого материала.

Моделирование увеличение энерговыделения за счет введения реакционно-способных добавок при синтезе материала позволяет проанализировать другой способ управления СВС-реакциями.

В качестве добавок рассматриваются реакционно-способные стехиометрические смеси никеля-алюминия. Вариация в ходе численного эксперимента величины энерговыделения за счет изменения количества добавки показало, что температура горения зависит от количества добавленной никель-алюминиевой добавки в исходную шихту реагентов. Образование промежуточных фазовых составляющих конечного продукта синтеза незначительно. Следовательно, в процессе синтеза с использованием добавки образуется продукт преимущественно с фазовой составляющей борида вольфрама, возможно присутствие фазы диборида вольфрама, поскольку температура на верхнем торце образца не достигает высоких значений и процесс

фазаобразования на торце дальше не идет.

Использование в качестве добавок инертных соединений, например конечного продукта или керамических материалов, приведено на рис. 8.

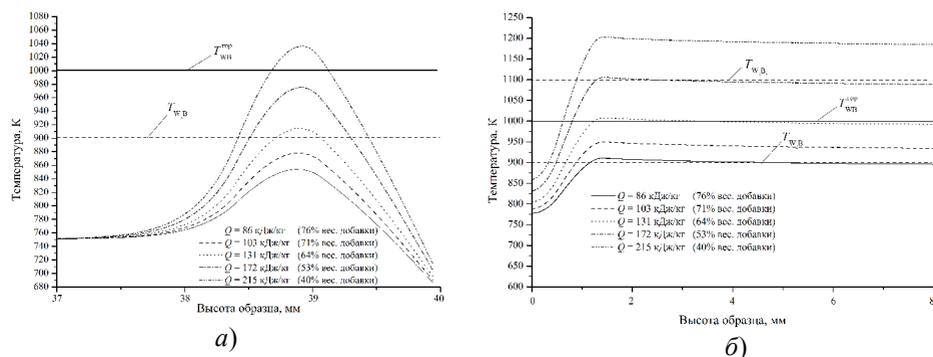


Рис. 8. Распределение температуры по высоте образца при различных значениях суммарного теплового эффекта в момент времени 0,2 с (а) и 3,8 с (б) после инициации реакции синтеза борид вольфрама.

Данные зависимости говорят о возможности осуществления синтеза при использовании инертных добавок, но при разбавлении системы добавками в пределах 40 – 50 % вес. будет образовываться фаза пентаборида дивольфрама, в качестве основной, при этом образования фазы борид вольфрама наблюдаться не будет из-за низкого значения температур, реализующихся в процессе синтеза.

Рассмотрим еще один способ управления СВС-реакциями – изменение начальной температуры процесса горения путем предварительного подогрева исходных образцов перед началом процесса синтеза. сформировавшаяся начальная температура процесса оказывает влияние на термодинамические и макрокинетические параметры.

Разработанная модель теплового состояния образцов в процессе синтеза основана на решении уравнения теплопроводности. Следовательно, рассматривается изменение термодинамических параметров в процессе синтеза, не учитывая макрокинетические характеристики.

На рис. 9 представлено распределение температуры по высоте образца в начальный (а) и конечный (б) моменты времени для различных температур предварительного подогрева смеси исходных реагентов для системы W-B.

Видно, что от увеличения температуры предварительного подогрева температура процесса горения зависит слабо. Данный результат объясняется тем, что в модели теплового состояния не учитываются макрокинетические параметры системы.

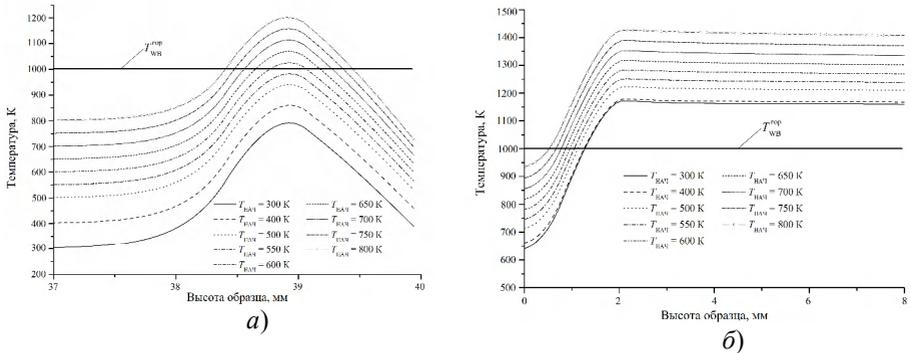


Рис. 9. Распределение температуры по высоте образца при различной начальной температуре в момент времени 0,2 с (а) и 3,8 с (б) после инициации реакции синтеза борид вольфрама.

При значениях начальной температуры до 550 К максимальная температура процесса в начальный период ниже температуры горения системы W-B, распространение волны горения неустойчивое.

В ходе проведенных лабораторных экспериментов было установлено, что оптимальное значение начальной температуры подогрева исходных образцов, при которой наблюдается устойчивое протекание синтеза, составляет 500 К.

В конечный момент времени (рис. 9 б) температура волны горения в численных экспериментах также слабо зависит от начальной температуры предварительного подогрева. Однако, при низких значениях от комнатной до 500 К температура горения ниже, чем температура образования фазы борид вольфрама и составляет значения 1150 – 1250 К. Из этого следует, что образец будет состоять в основном из следующих фаз: пентаборид дивольфрама (900 — 1300 К) и диборид вольфрама (600 — 900 К), с преобладающей фазой диборид вольфрама. Полученный результат отличается от результатов лабораторных экспериментов. Таким образом, можно сделать следующий вывод: отсутствие учета макрокинетических параметров вносит погрешность при расчетах.

Аналогичные результаты были получены при моделировании синтеза карбида бора: слабая зависимость температуры процесса от начальной температуры предварительного подогрева, при значениях температуры горения до 700 К температура в начальный момент времени имеет величину меньшую значению температуры горения системы В-С. Тогда, можно предположить, что распространение волны горения будет неустойчивым.

В четвертой главе рассмотрены результаты экспериментов по получению функциональных материалов для ЯЭУ в режиме СВС, выполнен сравнительный анализ результатов численного и приборного экспериментов.

Синтез материалов в лабораторных условиях осуществлялся по следующим этапам: смешивание порошков исходных реагентов; сушка исходной шихты реагентов в условиях технического вакуума; смешивание в шаровой мельнице; прессование исходной шихты реагентов; осуществление процесса СВС; обработка полученных образцов.

Синтез осуществлялся на экспериментальном стенде пирометрических исследований закономерности процесса СВС, включающем в себя муфельную печь; установку вакуумной сушки рис. 10. – сушка осуществляется в условиях технического вакуума; трубчатую кварцевую печь для осуществления СВС, снабженную устройством для регулирования температуры печи до 1200К; диагностическое оборудование.

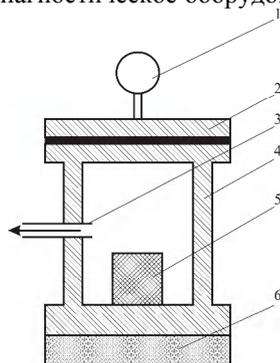


Рис. 10. Схема процесса вакуумной сушки:

- 1 – манометр; 2 – крышка;
3 – штуцер; 4 – камера; 5 –
кювета со смесью исходных
реагентов; 6 – печь.

Смешивание порошков исходных реагентов производится в шаровой мельнице, представляющей собой горизонтально расположенный полый вращающийся цилиндр с набором стальных шариков диаметром 20 мм внутри. Прессование исходной шихты производится с помощью гидравлического пресса.

Экспериментальное получение борид вольфрама осуществлялось по следующей реакции:



Изучение исследуемой системы показало, что устойчивый режим распространения волны горения наблюдается в случаях, когда величина плотности системы составляет от $3 \cdot 10^3$ кг/м³ до $7 \cdot 10^3$ кг/м³ для любых значений температуры предварительного подогрева. При увеличении плотности исходной системы до значений более $7 \cdot 10^3$ кг/м³ имел место значительный рост удельного энергетического выхода реакций, протекающих в единице объема образца, что приводило к термомеханическому разрушению образцов в процессе синтеза.

Наличие предельных значений плотности может быть объяснено увеличением площади контакта частиц порошка при росте величины плотности исходной шихты, связанной с давлением предварительного прессования.

Выяснилось, что оптимальная начальная температура подогрева исходных образцов, при которой наблюдается устойчивое протекание синтеза, составляет 500 К, что было ранее установлено в ходе численных экспериментов по определению адиабатической температуры предварительного подогрева. Установлено, что увеличение температуры предварительного подогрева выше 500 К практически не изменяет температуры во фронте горения при давлениях предварительного прессования, обеспечивающих необходимые условия протекания процесса горения. Однако, при температуре подогрева исходных образцов в диапазоне от комнатной до 450–500 К во многих случаях отмечалось неустойчивость распространения волны горения.

Экспериментальное получение карбида бора осуществлялось по следующей реакции:



Изучение режимов СВС исследуемой системы показало, что устойчивый режим распространения волны горения наблюдается в случаях, когда плотность исходных образцов составляет $1,3 - 1,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Однако, при плотности более $1,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ наблюдалось значительное увеличение энергетического выхода, что приводило к термомеханическому разрушению образцов во время синтеза.

Наличие предельных значений плотности может быть объяснено увеличением площади контакта частиц порошка при росте величины плотности исходной шихты, связанной с давлением предварительного прессования.

Для подтверждения корректности разработанной модели теплового состояния необходимо провести сравнительный анализ результатов приборного и численного экспериментов. Проведем сравнение результатов при получении боридов с оптимальными значениями плотности исходной шихты компонентов, рассчитанных на протекание реакций (1) и (2).

На рис. 11. приведена термограмма горения для системы вольфрам-бор при равных начальных условиях, представленных в таблице 1. Измерения проводились для центральной точки цилиндрического образца.

Таблица 1

Параметр	Значение
Скорость реакции горения, мм/с	10
Радиус образца, мм	15
Высота образца, мм	40
Параметр Н/D	1,33
Энергия реакции, кДж/кг	364
Температура предварительного подогрева, К	750
Плотность прессования	5000

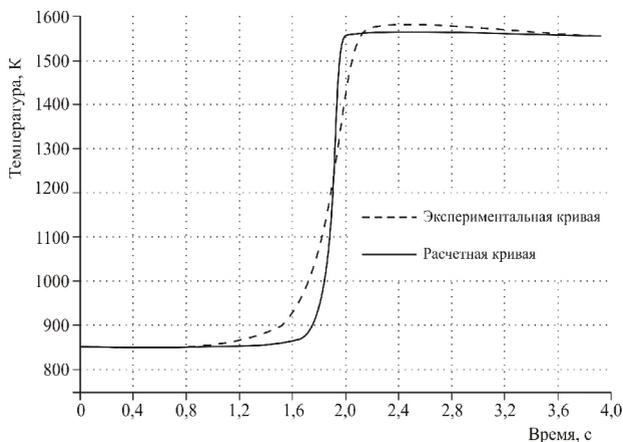


Рис. 11. Экспериментальная и расчетная термограмма процесса синтеза для системы вольфрам-бор

Видно удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных данных. Отличие составляет для различных участков 5 – 12%, что хорошо согласуется с погрешностью проведения расчетов, обусловленной погрешностью математической модели, используемой при расчетах двухкомпонентных систем.

На рис. 12 приведена термограмма горения для системы бор-углерод при начальных условиях, приведенных в таблице 2.

Таблица 2

Параметр	Значение
Скорость реакции горения, мм/с	10
Радиус образца, мм	15
Высота образца, мм	40
Параметр H/D	1,33
Энергия реакции, кДж/кг	283
Температура предварительного подогрева, К	500
Плотность прессования	1200

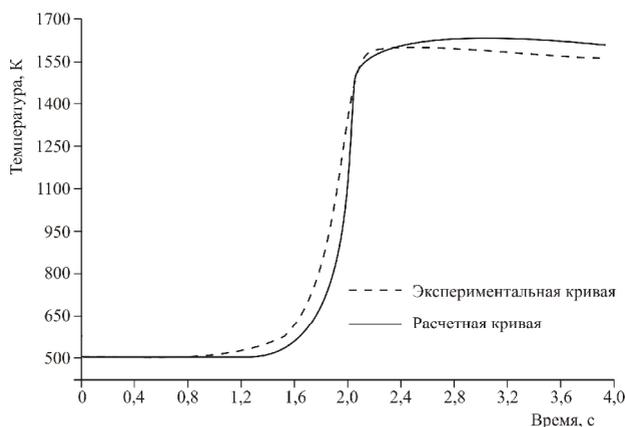


Рис. 12. Экспериментальная и расчетная термограмма процесса синтеза для системы бор-углерод

Как и в случае с боридом вольфрама, видно удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных данных. Для различных участков отличие составляет 5 – 10%, что хорошо согласуется с погрешностью проведения численного эксперимента.

С целью определения фазового состава полученных в ходе синтеза материалов был проведен их рентгенофазовый анализ. Анализ проведен методом идентификации фаз по межплоскостным расстояниям с применением картотек эталонных веществ.

Исследованию фазового состава металлокерамических материалов на основе борид вольфрама были подвергнуты образцы, полученные при

различных условиях проведения СВС, а также при введении добавок на основе никель-алюминия. Рентгенофазовый анализ обнаружил идентичность кристаллических фаз в составе исследуемых продуктов синтеза.

Для системы W-B в отсутствие модифицирующей никель-алюминиевой добавки были установлены наличия фаз борида вольфрама, диборида вольфрама, оксида вольфрама и пентаборида дивольфрама. Основной фазой в таком материале являлась низкотемпературная модификация борида вольфрама. Менее выражено присутствие в материале фазы диборида вольфрама. В небольших количествах присутствовали фазы оксида вольфрама и пентаборида дивольфрама.

Образование большого количества фазовых составляющих можно объяснить неравномерностью прогрева образца, а, следовательно, и присутствием различных температурных режимов по объему синтезируемого продукта, что в совокупности приводило к протеканию СВС-реакции по различным схемам.

При введении в исходную шихту реагентов никель-алюминиевого модификатора средняя температура процесса возрастала от 1500-1700 К до 2500 К. В данном случае наблюдается сдвиг количества фазы WB в сторону уменьшения, фазы диборида вольфрама в сторону увеличения, что делает их конкурирующими по содержанию. На уровне фона присутствует фаза оксида вольфрама и интерметаллидов никеля. Таким образом, в результате введения никель-алюминиевой добавки удалось получить практически двухфазный продукт на основе WB-WB₂.

Присутствие фазы оксида вольфрама в обоих случаях объясняется тем, что эксперименты по синтезу борида вольфрама осуществлялись в атмосфере воздуха. Присутствие фазы Ni₃Al во втором случае обусловлено химическим взаимодействием никеля и алюминия, которые не только увеличивают температуру процесса, но и позволяют получить в структуре материала упрочняющий никель-алюминиевый каркас.

Проведенные лабораторные эксперименты подтвердили основные закономерности, установленные в ходе численных экспериментов. Сравнительный анализ результатов расчетных и лабораторных экспериментов по синтезу материалов приведен в таблицах 3 – 5.

Таблица 3. Сравнение результатов численных и лабораторных экспериментов при изменении плотности исходной системы.

Система	Минимальные значения плотности исходной системы, кг/м ³ , установленные при:	
	использовании расчетной модели	проведении лабораторных экспериментов
W-B	2500 ± 250	3000 ± 360
B-C	1300 ± 130	1300 ± 156

Таблица 4. Сравнение результатов численных и лабораторных экспериментов при изменении плотности исходной системы.

Количество добавки, % вес.	Фазовые составляющие системы W-B, полученные в ходе:	
	расчетных оценок на основании разработанной модели	лабораторных экспериментов
0%	WB; WB ₂ ; W ₂ B ₅	WB; WB ₂ ; W ₂ B ₅ ; WO ₃
15%	WB; WB ₂	WB; WB ₂ ; WO ₃ ; Ni ₃ Al

Таблица 5. Сравнение результатов численных и лабораторных экспериментов при изменении температуры предварительного подогрева исходной системы.

Система	Значения начальной температуры, К, полученные при:	
	использовании расчетной модели	проведении лабораторных экспериментов
W-B	600 ± 60	500 ± 60
B-C	700 ± 70	550 ± 66

Как видно из таблицы 5 расхождение экспериментальных и расчетных результатов составляет 20–25%. Установленные расхождения между численным и приборным экспериментом могут быть объяснены тем фактом, что температура предварительного подогрева оказывает влияние не только на термодинамические параметры распространения волны горения, прежде всего коэффициенты, входящие в уравнение теплопроводности, но и на кинетику, реализующихся химических реакций, которая в разработанной модели не учитывалась.

Результаты проведенных расчетно-теоретических и приборных экспериментов показывают удовлетворительное согласие между собой, что позволяет говорить о корректности модели, а также возможности подбора оптимальных начальных значений энергии источника тепловыделения, как фактора, позволяющего управлять реакцией самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и, в конечном счете, фазовым составом конечного продукта.

В заключении диссертационной работы подведены итоги проведенных теоретических и экспериментальных исследований, сформулированы основные результаты и выводы.

ВЫВОДЫ. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Обосновано, что при создании борсодержащих материалов ядерных установок с заданным сочетанием свойств в режиме СВС, необходимо на предварительном расчетном этапе учитывать динамику температурных полей, реализующихся при прохождении в объеме материала волны горения.

2. Разработана математическая модель теплового состояния двухкомпонентных борсодержащих СВС-систем с движущимся источником энерговыделения, позволяющая определить температуру процесса как функцию основных факторов управления СВС на стадии подготовки шихты: плотность исходной реакционной системы, величина энерговыделения и начальная температура процесса.
3. Расчетным путем установлено, что режим распространения волны горения определяется геометрическим параметром H/D (где H — высота образца, D — диаметр образца): при значениях геометрического параметра $< 0,5$ реализуется кольцевой фронт волны горения, при значениях геометрического параметра > 1 реализуется плоский фронт волны горения, при значениях геометрического параметра, лежащих в пределах от $0,5$ до 1 нет определенности, горение может инициироваться как на торцах, так и на боковой поверхности. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с результатами лабораторных экспериментов по синтезу вольфрам борсодержащих и карбид борсодержащих материалов.
4. В рамках разработанной модели теплового состояния установлены минимальные пределы значения плотности исходной системы, обеспечивающие реализацию процесса горения в рассматриваемых системах. Так для системы W-B синтез не осуществляется при плотностях ниже 2500 кг/м^3 , а для системы В-С – ниже 1200 кг/м^3 , что удовлетворительно согласуется с результатами лабораторных экспериментов по синтезу материалов на основе боридов вольфрама и карбида бора, для которых минимальные значения плотностей составляют 3000 кг/м^3 и 1300 кг/м^3 , соответственно.
5. Расчетным путем установлено, что введение в исходную шихту реакционно-способных никель-алюминиевых добавок приводит к изменению процесса фазообразования при горении вольфрам-бор содержащих СВС-систем. При этом введение указанных добавок в количестве 10-20% вес. обеспечивает сдвиг фазового состава синтезируемого материала в сторону преимущественного образования фазы боридов вольфрама, минуя низкотемпературные фазовые составляющие WB_2 и W_2B_5 .
6. В сочетании с лабораторными экспериментами определено, что при рассмотрении влияния начальной температуры процесса необходим учет кинетики химических реакций, реализующихся в исследуемых системах.
7. Удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных по синтезу борсодержащих материалов позволяет применять разработанную модель теплового состояния для направленного синтеза других двухкомпонентных СВС-систем.

Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи создания материалов ядерных энергетических установок в режиме направленного СВС, имеющей существенное значение для реакторного материаловедения и теплофизики процессов твердотельного горения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Демянюк Д.Г., Исаченко Д.С., Рышкевич М.П. Основы расчетно-теоретического анализа самораспространяющегося высокотемпературного синтеза борсодержащих материалов физико-энергетических установок // X Юбилейная международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». Томск: Изд-во ТПУ. 2004.
2. Демянюк Д.Г., Долматов О.Ю., Исаченко Д.С. Расчетно-теоретический анализ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза борсодержащих материалов физико-энергетических установок. // Материалы конференции «Молодежь ЯТЦ: наука и производство». – Северск. 2004.
3. Годовых А.В., Демянюк Д.Г., Долматов О.Ю., Исаченко Д.С. Расчетный анализ распространения волны горения // Тез. III международная научно-практическая конференция «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности». Томск: Изд-во ТПУ. 2005.
4. Долматов О.Ю., Демянюк Д.Г., Исаченко Д.С., Волжанкин В.В. Определение температурных полей, реализующихся при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе борсодержащих материалов // Сборник материалов конференции «Полярное сияние 2006: Ядерное будущее: безопасность, экономика и право». – Санкт-Петербург. 2006.
5. Демянюк Д.Г., Долматов О.Ю., Исаченко Д.С. Расчетно-теоретический анализ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза борсодержащих материалов физико-энергетических установок. // Тез. научно-практическая конференция молодых работников СХК «Молодежь ЯТЦ: наука и производство». – Северск. 2005.
6. Годовых А.В., Демянюк Д.Г., Исаченко Д.С. Расчетный анализ распространения волны горения при синтезе борсодержащих систем // Сборник тезисов и докладов I молодежной конференции на Ленинградской АЭС. – Сосновый Бор. 2005.
7. Волжанкин В.В., Демянюк Д.Г., Долматов О.Ю., Исаченко Д.С. Использование СВС для получения функциональных материалов ядерно-энергетических установок // Сборник материалов конференции: «Инновации в атомной отрасли: проблемы и решения». – Северск. 2006.
8. Волжанкин В.В., Демянюк Д.Г., Долматов О.Ю., Исаченко Д.С. Использование СВС для получения функциональных материалов ядерно-энергетических установок // Сборник материалов конференции: "Инновации в атомной отрасли: проблемы и решения", г. Северск, 2006 г.

9. Демянюк Д.Г., Долматов О.Ю., Исаченко Д.С. Использование СВС для получения многофункциональных материалов ядерно-энергетических установок // Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности: сборник тезисов докладов IV международной практической конференции. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2007 г.
10. Волжанкин В.В., Демянюк Д.Г., Исаченко Д.С. Математическая модель распространения волны горения в объеме образца при синтезе боридов в режиме СВС // Тез. XIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных «Современные техника и технологии» (СТТ-2007), г. Томск, 2007 г.
11. Демянюк Д.Г., Долматов О.Ю., Исаченко Д.С. Математическая модель волны горения в образце при синтезе борсодержащих материалов // Тез. научно-практической конференции молодых специалистов и аспирантов 13-17 ноября 2007 г. «Молодежь ЯТЦ: наука и производство.», Северск: изд. СГТА, 2007.
12. V. I. Boyko, D. G. Demyanyuk, O. Yu. Dolmatov, D. S. Isachenko, I. V. Shamanin Usage of powders of non-ferrous metals for modification of properties of functional ceramics of physical power installations // Non-ferrous metals, №1, 2007.
13. Демянюк Д.Г., Долматов О.Ю., Исаченко Д.С., Шаманин И.В. Кольцевой фронт волны горения, реализующийся при синтезе борсодержащих элементов // Тез. XI международной молодежной конференции «Полярное сияние – 2008. Ядерное будущее: технологии, безопасность и экология», – М. – 2008.
14. Демянюк Д.Г., Долматов О.Ю., Исаченко Д.С. Численное моделирование кольцевого фронта горения // Тез. XIV Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» / Сборник трудов в 3-х томах. Т. 3. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008.
15. Демянюк Д.Г., Долматов О.Ю., Исаченко Д.С. Кольцевой фронт горения, реализующийся при синтезе боридов вольфрама // Тез. XIV Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых в 1 т. Т.1. – Екатеринбург – Уфа: Изд-во АСФ России, 2008.
16. Бойко В.И., Демянюк Д.Г., Долматов О.Ю., Шаманин И.В., Исаченко Д.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез поглощающих материалов для ядерных энергетических установок // Известия Томского политехнического университета. – Томск: Изд-во ТПУ. – Т. 308, № 4. 2005. – С.78–81.
17. Бойко В.И., Демянюк Д.Г., Долматов О.Ю., Шаманин И.В., Исаченко Д.С. Использование материалов, полученных в режиме технологического горения, в технике радиационной защиты: экспериментальное исследование защитных свойств // Известия Томского политехнического университета. – Томск: Изд-во ТПУ. – Т. 308, № 5, 2005. – С.77-81.

18. Бойко В.И., Демянюк Д.Г., Долматов О.Ю., Шаманин И.В., Исаченко Д.С. Использование материалов, полученных в режиме технологического горения, в технике радиационной защиты: расчетное исследование защитных свойств // Известия Томского политехнического университета. – Томск: Изд-во ТПУ. – Т. 308, № 6, 2005. – С.80-83.
19. Бойко В.И., Демянюк Д.Г., Долматов О.Ю., Шаманин И.В., Исаченко Д.С. Использование порошков цветных металлов для модификации свойств функциональной керамики физико-энергетических установок // Цветные металлы. – № 4, 2006. – С.69-72.

Подписано к печати 10.08.2009. Формат 60x84/16. Бумага «Классика».

Печать XEROX. Усл. печ. л. 1,4. Уч.-изд. л. 1,26.

Заказ 981-09. Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000

