

# ЯДЕРНЫЕ РЕАКТОРЫ И УСТАНОВКИ

УДК 621.039.538

## САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ВОЛЬФРАМА, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ ЯДЕРНЫХ УСТАНОВОК

О.Ю. Долматов, Д.Г. Демянюк, С.В. Изотьев

*Томский политехнический университет*

Современный этап развития атомной промышленности характеризуется интенсивным вовлечением последних идей и достижений в области науки и техники с целью обновления базиса ее дальнейшего развития на качественно новом уровне. В частности, особую роль приобрели исследования и разработка технологий получения материалов нетрадиционными для данной отрасли методами. Одним из них является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Ранее исследования, проведенные в Томском политехническом университете, показали его перспективность при использовании в физике и технике генерации мощных потоков ионизирующих излучений, то есть в области вакуумной и плазменной электроники [1, 2].

Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что метод СВС позволяет получать материалы, использование которых обеспечивает решение ряда актуальных задач ядерной техники, например создание перспективных ядерных топливных композиций: сульфидов, нитридов, карбидов делящихся и сырьевых нуклидов; создание жаропрочных и коррозионно-стойких замедляющих материалов: нитрида бериллия, карбида циркония; синтез материалов для изготовления элементов систем управления и защиты ядерных энергетических установок: сульфида кадмия, нитрида гафния, карбида гафния и, наконец, получение высокоэффективных защитных материалов.

Настоящая работа содержит результаты экспериментов по созданию материалов, обеспечивающих защиту от совместного воздействия различных типов излучения, в режиме СВС. При этом также преследовалась цель обеспечения заданного сочетания теплофизических, механических, реологических, структурных и ядернофизических свойств [3].

Основными видами излучения, характеризующимися наибольшей проникающей способностью, генерируемыми в ядерных энергетических установках и представляющих опасность для нормального функционирования обеспечивающего оборудования и биологических объектов, являются мощные потоки высокоэнергетичных нейтронов и гамма-квантов. В связи с этим, согласно основным принципам физики взаимодействия излучения с веществом, защитный материал должен включать элементы с низким значением массы атомного ядра, что обеспечивает высокое значение сечения упругого рассеяния нейтронов на ядрах (углерод, бор, бериллий и др.), и ряд тяжелых элементов, имеющих высокие значения сечения неупругого рассеяния (тантал, вольфрам, ниобий и др.). Кроме того, последние обеспечивают высокую эффективность защиты от потоков гамма-квантов. В число элементов, пригодных для синтеза защитных материалов, также должны входить те, которые характеризуются как можно большим значением сечения поглощения замедлившихся ней-

тронов (как легких, так и тяжелых). Таким образом, перспективными защитными являются материалы, включающие в свой состав бор [4] и вольфрам.

В принципе, создание СВС-материалов различного целевого назначения обуславливает большое число систем исходных элементов и соединений, которые необходимо подвергнуть расчетному и экспериментальному анализу. На предварительном этапе целесообразно не только определить принципиальную возможность получения материала выбранного состава, но и спрогнозировать основные условия подготовки и инициации процесса СВС.

Расчетно-теоретический анализ возможности получения вольфрам-борсодержащих защитных материалов был основан на проведении численных экспериментов по определению адиабатической температуры горения  $T_{ад}$  в ходе термодинамических расчетов [5].

В общем случае расчет  $T_{ад}$  не дает однозначного ответа на вопрос о возможности протекания СВ-синтеза. Однако в сочетании с экспериментальным изучением СВ-синтеза материалов различных классов такой подход позволяет спрогнозировать возможность осуществления процесса горения, так результаты исследований показали, что при

$$\begin{aligned} T_{ад} < 1500 \text{ К} & \text{ горение отсутствует;} \\ T_{ад} > 2000 \text{ К} & \text{ система всегда горит;} \\ 1500 \text{ К} < T_{ад} < 2000 \text{ К} & \text{ – необходимы дополнительные исследования [6].} \end{aligned} \quad (1)$$

Расчет адиабатической температуры горения в ходе процесса, обеспечивающего синтез вольфрам-борсодержащего материала, проводился для случая, когда исходные реагенты подготавливались для протекания следующей реакции:



Кроме того, расчет проводился в предположении отсутствия потерь массы образца в процессе синтеза. В расчете было положено равенство энтальпий исходных веществ при начальной температуре  $T_0$  и конечного продукта при температуре  $T_{ад}$ . Это означает, что все выделившееся в реакции тепло идет на нагрев продукта от  $T_0$  до  $T_{ад}$  [5]

$$Q = \int_{T_0}^{T_{ад}} c(T) dT, \quad (3)$$

где  $c(T)$  – температурная зависимость теплоемкости борид вольфрама,  $Q$  – тепловой эффект реакции (2).

Для определения температурной зависимости теплоемкости продукта реакции (2) была использована методика, согласно которой она рассчитывалась в рамках квантовой модели Дебая [3]

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

где  $N$  – число молекул;  $n$  – число атомов в молекуле;  $k$  – постоянная Больцмана;  $\Theta$  – характеристическая температура Дебая, которая в данной модели является параметром, согласующим данные расчета и эксперимента, и которая может быть вычислена по упругим параметрам вещества [7];  $x = \frac{h\nu}{kT}$  – безразмерная переменная, где  $\nu$  – частота колебаний атома в решетке твердого тела;  $h$  – постоянная Планка.

Как и в работе [3], интеграл в выражении (4) был определен численно и затем аппроксимирован полиномом третьей степени:

$$F\left(\frac{\Theta}{T}\right) = a_0 + a_1\left(\frac{\Theta}{T}\right) + a_2\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 + a_3\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3. \quad (5)$$

В табл. 1 приведены результаты полиномиальной аппроксимации для различных плотностей бориды вольфрама в интервале температур 300 – 4000 К.

Таблица 1

Плотность образца( $\rho$ ), кг/м <sup>3</sup>	$F\left(\frac{\Theta}{T}\right) = a_0 \cdot 10^{-3} + a_1 \cdot 10^{-2} \left(\frac{\Theta}{T}\right) + a_2 \cdot 10^{-2} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 + a_3 \cdot 10^{-1} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3$			
	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
2000	1,99	2,16	6,67	2,69
3000	4,03	3,79	10,2	2,48
4000	6,17	5,29	13,0	2,34
5000	8,9	7,08	16,1	2,19
6000	11,6	8,70	18,7	2,07
7000	14,7	10,5	21,6	1,95

При определении адиабатической температуры решалось уравнение следующего вида

$$9Nnk \int_{T_0}^{T_{ad}} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3 F\left(\frac{\Theta}{T}\right) dT = Q. \quad (6)$$

Такой подход в сочетании с условием (1) позволяет не только определить принципиальную возможность осуществления процесса горения в той или иной рассматриваемой системе, но и заранее определять необходимые параметры предварительной подготовки исходной шихты реагентов и режимов проведения СВ-синтеза. К таковым прежде всего относятся: количественное соотношение входящих в систему исходных реагентов; величина давления предварительного прессования реакционноспособной системы, которая определяет плотность подготовленных к проведению синтеза образцов; температура предварительного подогрева исходной шихты, изменение которой является одним из путей управления процессом СВС.

На рис. 1 и 2 представлены основные результаты расчетно-теоретического анализа процесса синтеза вольфрам-борсодержащего материала.

В ходе численных экспериментов было установлено, что для получения материала на основе бориды вольфрама в режиме технологического горения требуется предварительный подогрев исходных образцов при всех рассмотренных значениях их плотности. Установлено, что при температуре предварительного подогрева около 300 К (температура окружающей среды) процесс горения неосуществим. В то же время при значениях начальной температуры, превышающей 500 К, процесс СВС в рассматриваемой системе происходит всегда (рис. 2). С точки зрения технологии создания защитных материалов необходимо добиться того, чтобы величина  $T_{ад}$  была по возможности минимальной. Это объясняется двумя причинами: минимизацией энергетических затрат на проведение процесса синтеза; ограничением скорости протекания процесса горения, связанной с  $T_{ад}$ . С другой стороны, защитные материалы должны обладать высокой плотностью, которая в нашем случае достигается путем предварительного прессования исходной шихты.

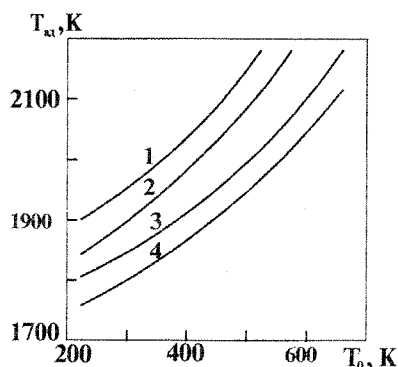


Рис. 1. Зависимость  $T_{ad}$  от температуры предварительного подогрева исходной шихты реагентов ( $T_0$ ) при  $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>  
1 – 7000; 2 – 5500; 3 – 2800; 4 – 2000

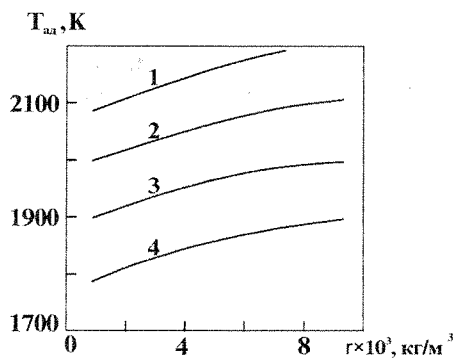


Рис. 2. Зависимость  $T_{ad}$  от плотности реакционной системы при  $T_0$ , К  
1 – 600; 2 – 500; 3 – 400; 4 – 300

Анализ расчетных данных показал, что получение материалов с необходимой плотностью (более 4000 кг/м<sup>3</sup>) возможно при температурах предварительного подогрева, превышающих 500 К (рис. 1, 2).

Таким образом, проведенные исследования показали, что:

- Имеется принципиальная возможность получения защитных материалов на основе соединения борид вольфрама в режиме СВС.
- Параметры процесса горения зависят от температуры предварительного подогрева исходной шихты, без которого реализация СВ-синтеза невозможна.
- С точки зрения обеспечения необходимых свойств защитных материалов величина  $T_0$  должна лежать в интервале от 500 К и выше. При этом реальная плотность подготовленных к синтезу образцов должна превышать значение 4000 кг/м<sup>3</sup>.

Полученные в ходе расчетов данные по параметрам предварительной подготовки исходной шихты реагентов для рассмотренных систем позволили заложить теоретические основы, позволяющие проводить лабораторные эксперименты по синтезу исследуемых материалов.

Процесс синтеза материала проводился в атмосфере воздуха в трубчатой кварцевой печи. Температура горения  $T_r$  регистрировалась вольфрам-рениевыми термопарами с выводом показаний на самописцы, скорость горения определялась по показаниям термопар, разнесенных на заданное расстояние.

Исходная шихта реагентов готовилась в пропорциях, обеспечивающих протекание реакции (2). В качестве сырья использовались промышленно изготовленные порошки вольфрама и бора. При проведении синтеза исходная шихта прессовалась в цилиндрические образцы диаметром 30 мм и высотой 10 – 15 мм до плотностей 2500 ÷ 9500 кг/м<sup>3</sup>. Кроме того, в экспериментах варьировалась температура предварительного подогрева исходной шихты реагентов от 300 до 700 К. Изучение режимов горения исследуемой системы показало необходимость проведения предварительного подогрева, что хорошо согласуется с данными расчетно-теоретического анализа. При начальной температуре исходной шихты в диапазоне 300 – 400 К во многих случаях наблюдалась неустойчивость процесса горения. При этом изменение величины  $T_0$  от 450 К и выше практически не приводило к заметному изменению скорости распространения волны горения и температуры горения во всем исследуемом диапазоне плотностей реакционноспособной системы.

В соответствии с результатами расчетов эксперименты показали, что процесс горения сильно зависит от плотности исходных образцов, которая определяется величиной давления предварительного прессования. Причина этого – увеличение

площади контакта отдельных частиц исходной порошкообразной системы с ростом величины давления предварительного прессования.

Было установлено, что устойчивый режим распространения волны горения наблюдался в случаях, когда относительная плотность исходной системы находилась в диапазоне примерно от  $5500 \text{ кг/м}^3$  и выше. Однако при значениях плотности системы, превышающих примерно  $7600 \text{ кг/м}^3$ , имело место значительное увеличение энергетического выхода протекающих реакций, что приводило к термомеханическому разрушению образцов в ходе синтеза.

На рис. 3 приведена характерная термограмма СВ-синтеза вольфрам-бор со-

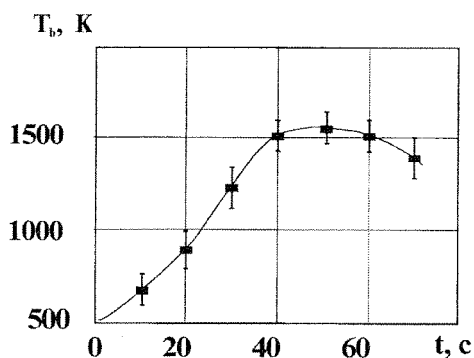


Рис. 3. Характерная термограмма СВ-синтеза вольфрам-бор содержащего материала

державшего материала при следующих параметрах предварительной подготовки исходной шихты реагентов: относительная плотность — около  $6300 \text{ кг/м}^3$ , начальная температура процесса  $550 \text{ K}$ . В рассматриваемой системе процесс СВС осуществлялся следующим образом. Образец нагревался до температуры около  $1000 \text{ K}$ . При этой температуре на кромках торцов инициировалась волна горения, которая распространялась по образцу. При этом температура быстро росла до значений  $1200 \div 1500 \text{ K}$ , и в течение  $8\text{--}10 \text{ с}$  горение осуществлялось практически в изотермическом режиме. После этого образец остывал.

В результате анализа экспериментальных данных было установлено их удовлетворительное согласие с данными, полученными в ходе термодинамического расчета  $T_{\text{ад}}$ . В табл. 2 приведены результаты сравнения данных расчета и эксперимента.

Таблица 2

Параметры	Расчет	Эксперимент
Плотность системы, $\text{кг/м}^3$	4000 и выше	$5500 \div 7000$
Температура предварительного подогрева, K	500 и выше	$450 \div 500$

Полученные вольфрам-борсодержащие материалы были испытаны в качестве защиты от потоков высокоэнергетичного нейтронного излучения. Эксперименты проводились на экспериментальной графитовой призме. Исследовалось ослабление нейтронного потока стандартного плутоний-бериллиевого источника. Использовались образцы вольфрам-борсодержащего материала плотностью  $5500\text{--}5700 \text{ кг/м}^3$ . Защитные свойства полученных материалов определялись в сравнении со свойствами традиционного реакторного материала — графита. Результаты испытаний выявили ряд преимуществ полученных СВС-материалов перед традиционными: выигрыш по массогабаритным показателям, увеличение коэффициентов ослабления потоков высокоэнергетических нейтронов. Так, например, кратность ослабления быстрых нейтронов, равную 2.5, обеспечивают графитовый экран массовой толщиной около  $11 \text{ г/см}^2$  и металлокерамический — около  $24 \text{ г/см}^2$ , что соответствует линейным толщинам 7 и менее 4 см соответственно. При этом необходимо отметить, что метод СВС позволяет варьировать массогабаритные показатели синтезированных материалов в достаточно широких пределах. В проведенных экспериментах была установлена возможность их получения из исходной шихты, плотность которой может быть значительно уве-

личена. При той же массовой толщине синтезированных материалов их геометрическая толщина уменьшается практически прямо пропорционально.

#### Литература

1. Бойко В.И., Долматов О.Ю., Шаманин И.В., Юшницин К.В. Сильноточные эмиттеры, синтезированные в режиме технологического горения // Приборы и техника эксперимента. 1993 г. №4. С.194-197.
2. Бойко В.И., Долматов О.Ю., Кадлубович Б.Е., Шаманин И.В. Многосекционный взрывозмиссионный катод с секциями из металлокерамики с боридами лантана и титана // Приборы и техника эксперимента. 1995 г. №2 С.186-189.
3. Бойко В.И., Долматов О.Ю., Нузгин О.А., Шаманин И.В. Направленный самораспространяющийся высоко температурный синтез ряда взрывозмиссионных металлокерамических материалов // Физика горения и взрыва. 1996 г. Т.32. №1 С.58-65.
4. Гусев Н.Г., Климанов В.А., Машкович И.Г., Суворов Ф.П. Защита от ионизирующих излучений. – М.: Энергоатомиздат, 1989.
5. Новиков Н.П., Боровинская Н.П., Мержанов А.Г. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Процессы горения в химической технологии и металлургии. – Черноголовка, 1975. С.174-188.
6. Мержанов А.Г. Проблемы технологического горения // Процессы горения в химической технологии и металлургии. – Черноголовка, 1975. С.5-28.
7. Блейкмор Дж. Физика твердого тела. – М.: Мир, 1988.

УДК 621.039.5:622.24.05

## ОБЛУЧЕНИЕ В РЕАКТОРНОМ ПРОСТРАНСТВЕ ОСТАНОВЛЕННОГО ПРОМЫШЛЕННОГО УРАН-ГРАФИТОВОГО РЕАКТОРА ПОВЫШАЕТ КАЧЕСТВО ТВЕРДОСПЛАВНОГО И АЛМАЗНОГО ПОРОДОРАЗРУШАЮЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

А.П. Мамонтов, С.Я. Рябчиков, В.В. Чахлов,  
И.И. Баранов\*, Э.Н. Колобова\*, А.Г. Николаев\*

Томский политехнический университет  
\*Сибирский химический комбинат

Изучение влияния облучения в реакторном пространстве остановленного промышленного уран-графитового реактора на характеристики твердого сплава, качество твердосплавного и алмазного породоразрушающего инструмента. Установлено, что качество твердосплавного и алмазного породоразрушающего инструмента повышается независимо от мощности дозы излучения.

Металлы и сплавы находятся в состояниях, весьма далеких от состояния термодинамического равновесия, достижению которого препятствуют дефектные и примесные перестройки. При облучении гамма-квантами металлов и сплавов появляются состояния, маловероятные с позиций равновесной термодинамики. Это приводит к тому, что при определенных режимах и условиях облучения твердосплавного и алмазного инструмента повышается его качество [1]. Однако было неясно, влияет ли мощность дозы излучения на характеристики породоразрушающего инструмента. В связи с этим в настоящей работе исследовалось влияние малой мощности дозы излучения на качество твердосплавного и алмазного инструмента, применяемого для бурения горных пород.

Облучение твердого сплава ВК8 и твердосплавных и алмазных коронок проводилось в реакторном пространстве остановленного промышленного уран-графитового реактора при мощности дозы излучения 0,15 – 0,18 Р/с. До и после облучения твердого сплава ВК8 проводились измерения разрушающей нагрузки, пре-