

4. Разумов И. М. Псевдооживление и пневмотранспорт сыпучих материалов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1972. – 239 с.
5. Росляк А.Т., Бирюков Ю.А., Пачин В.Н. Пневматические методы и аппараты порошковой технологии. – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1990. –272 с.
6. Василевский М.В. Обеспыливание газов инерционными аппаратами. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 248 с.
7. Уваров В.А. Научные основы проектирования и создания пневмоструйных мельниц. Автореф. дисс. ... докт. техн. наук. – Белгород, 2006.–457 с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОПОРОШКОВ НА ДИНАМИКУ СПЕКАНИЯ АЛЮМИНОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ

С.Н. Сорокова, В.Л. Попов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: s_sorokova@tpu.ru

MATHEMATICAL MODELING OF ADDITIONS NANOPARTICLES ON THE DYNAMICS DURING THE SINTERING PROCESS ALUMINOSILICATE CERAMICS

S.N. Sorokova, V.L. Popov

National Research Tomsk Polytechnic University

***Annotation.** In the model proposed and investigated volume sintering the powder compound $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ with the addition of aluminum nanopowder. Nanoparticulate particles comprising reagents were treated as distinct phase having special properties. It was determined the distribution of temperature and element concentrations and compounds in different times for different synthesis conditions.*

Техническая керамика является самостоятельным классом материалов и применяется в различных отраслях техники и промышленности. Для целенаправленного выбора технологических режимов синтеза и спекания требуется детальное теоретическое исследование закономерностей формирования структуры и фазового состава материала. Есть множество математических моделей [1, 2] спекания порошков соединений и твердофазного синтеза. Но в известных моделях явно не учитываются, что процессы синтеза сопровождаются изменением объема, который может привести к изменению кинетической модели, состава и структуры конечного продукта [2, 3]. Наноразмерные частицы в составе реагентов изменяют как кинетику процесса синтеза и влияют особым образом на физические и механические свойства реагентов и продуктов. Это приводит к дополнительным особенностям в математических моделях.

Рассмотрим прессовку порошков смеси $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ с добавкой нанодисперсного порошка алюминия в виде параллелепипеда, расположенную на керамической подложке. Нагрев образца осуществляется конвекцией и излучением при регулируемом изменении температуры стенок печи. В общем случае процесс нагрева с учетом физико-химических явлений описывается трехмерной задачей теплопроводности с условиями на поверхности:

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial \vec{n}} = -\varepsilon \sigma_0 (T^4 - T_e^4) + \alpha (T - T_w);$$

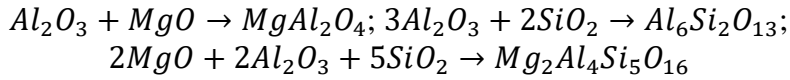
где σ_0 – постоянная Стефана–Больцмана; ε – степень черноты, α – коэффициент теплообмена, T_w – температура в камере. Температура стенок камеры T_c – меняется по заданному закону. Полагаем что размеры прессовки малы, тогда поле температуры в системе и распределение концентраций фаз можно найти из совместного решения уравнения теплового баланса и задачи химической кинетики:

$$V_0 c \rho \frac{dT}{dt} = -\varepsilon \sigma (T^4 - T_e^4) S + \alpha (T - T_w) S + V_0 W,$$

$$\frac{dy_l}{dt} = \varphi_l,$$

где T – температура; $c\rho$ – объемная теплоемкость; W – суммарная плотность внутренних источников и стоков тепла вследствие химических реакций; y_l – мольные концентрации реагентов и продуктов; S_n – площадь всей поверхности образца; V_0 – его объем.

В соответствии с диаграммой состояния системы MgO-Al₂O₃-SiO₂ [4] можем записать систему основных химических реакций в прессовке:



В модели предполагается, что реакции окисления нанофазы Al произошла до начала процесса спекания всей прессовки. Введем обозначения для мольных концентраций реагентов и продуктов реакции, участвующих в превращениях $y_1 = [Al_2O_3]$, $y_2 = [MgO]$, $y_3 = [SiO_2]$, $y_4 = [MgAl_2O_4]$, $y_5 = [Al_6Si_2O_{13}]$, $y_6 = [Mg_2Al_4Si_5O_{16}]$. Формально-кинетические уравнения записываем на основе стандартных уравнений баланса. Диффузия – самый медленный процесс, который протекает на пространственных масштабах уровня отдельных частиц и оказывает влияние на макроскопические закономерности. В математической модели это находит отражение в формально-кинетических законах. Поэтому уравнения баланса явно не включают диффузионных слагаемых и имеют вид:

$$\rho \frac{dy_l}{dt} = \omega_l,$$

где ω_k – сумма источников и стоков компонента l в реакциях, $\omega_k = \sum_{i=1}^r m_k v_{ki} \phi_i$, где ϕ_i – скорости реакций, моль/(м³с).

Скорости реакций зависят от концентраций в соответствии с законом действующих масс:

$$\phi_1 = z_1 y_1 y_2; \phi_2 = z_2 y_1^3 y_2^2; \phi_3 = z_3 y_1^2 y_2^2 y_3^5,$$

где [5]:

$$z_i = z_{i0} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \exp(-p_i y) y^{-s_i}, \quad i = 1, \dots, 3$$

$$y = y_4 + y_5 + y_6$$

суммарная доля неподвижных компонентов (конечных и промежуточных продуктов реакций), затрудняющих диффузию реагентов друг к другу; z_i – константы скорости реакций; R – универсальная газовая постоянная; E_{ai} – энергии активации реакций, p_i , s_i – параметры торможения [5].

Полученная система уравнений дополняется условиями в начальный момент времени.

Задача решается численно с использованием метода Рунге–Кутты–Мерсона для тепловой части задачи и неявного метода Эйлера для кинетической части. Результатом численных расчетов являются фазовый и элементный состав спеченной керамики в различные моменты времени и для различных условий синтеза. Все формально-кинетические параметры модели рассчитываются на основе диаграмм состояния и химической термодинамики с использованием стандартного пакета ТЕРРА [6] и литературных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скороход В. В. Физико-металлургические основы спекания порошков. – М.: Металлургия, 1984. – 159 с.
2. Boldyreva E. V., Boldyrev V. V. (Eds.) Reactivity of Molecular Solids // Molecular Solid State Series. – Wiley: Chichester, 1999. – 328 p.
3. Князева А.Г. Перекрестные эффекты в ходе твердофазных превращений // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – Т.10. – № 4. – С. 123–130.
4. Хабас Т.А. Нанопорошки металлов в технологии керамики. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 228 с.

5. Мержанов А.Г. Теория безгазового горения. – Черноголовка: Препринт, 1973. – 26 с.
 6. Cowards B.G. Simulation of chemical and phase equilibria at high temperatures: Computer software / MSTU. NE Bauman; RosAPO. - State . reg. Number 920054. – 1992.

НЕСТАЦИОНАРНЫЙ ПЕРЕНОС КОМПОНЕНТОВ ИЗОТОПНОЙ СМЕСИ В РЕЗУЛЬТАТЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОТОКОВ КАСКАДА

А.А. Ушаков¹, А.А. Орлов², В.П. Совач¹

¹Акционерное общество «Производственное объединение «Электрохимический завод»,

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: ushakovaa2015@sibmail.com

NONSTATIONARY TRANSFER OF ISOTOPE MIXTURE COMPONENTS AS A RESULT OF CHANGES IN CASCADE FLUXES

A. A. Ushakov¹, A. A. Orlov², V. P. Sovach¹

¹Actional Society "Production Association "Electrochemical Plant",

²National Research Tomsk Polytechnic University

Annotation. The simulation of a non-stationary process caused by a change in the flows of the light and heavy fractions of cascade is carried out using the example of the separation of germanium isotopes. The character of the change in the isotope concentration in the stages and flows of the cascade is shown depending on the final values of the flows. It has been established that in the course of a nonstationary process, it is possible to obtain isotopes of intermediate masses with a concentration significantly exceeding the maximum attainable values for a three-flow cascade.

При эксплуатации каскада газовых центрифуг (ГЦ) для разделения многокомпонентных изотопных смесей (МИС) возникают нестационарные процессы, одной из частых причин возникновения которых является изменение величин выходящих потоков каскада (потоков легкой и тяжелой фракции). В ходе этого процесса происходит изменение величин потоков, давлений рабочего вещества и концентраций компонентов. Интерес к изучению такого нестационарного процесса обусловлен определением закономерностей изменения концентраций в каскаде и выходящих потоках.

В качестве рабочего вещества для разделения изотопов германия использовался тетрафторид германия GeF_4 ($\mu \approx 149$ кг/кмоль). Целевым изотопом выбран ^{72}Ge . Проведен расчет нестационарного процесса, вызванного мгновенным изменением величины потока легкой фракции каскада в момент времени $\tau=0$. В потоке тяжелой фракции каскада концентрация изотопов ^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{74}Ge и ^{76}Ge изменяется монотонно от начального к конечному значению. Время установления стационарного значения концентрации (продолжительность нестационарного процесса) τ' зависит как от массового числа изотопа, так и от величины $P_{\text{кон}}/F$. Так со снижением $P_{\text{кон}}/F$ продолжительность τ' увеличивается для ^{70}Ge в потоке легкой фракции и уменьшается для изотопа ^{76}Ge в потоке тяжелой фракции. Это обусловлено тем, что при $P_{\text{кон}}/F \rightarrow 0$ увеличивается количество крайнего легкого изотопа ^{70}Ge в каскаде на конечном стационарном режиме в связи, с чем требуется большая продолжительность времени для его накопления в ходе нестационарного процесса.

Максимальное значение концентрации изотопа с промежуточным массовым числом в потоке легкой или тяжелой фракции каскада в ходе нестационарного процесса увеличивается с ростом конечного стационарного значения величины этого потока. Полученные значения концентраций изотопов с промежуточным массовым числом превышают предельно достижимые значения [1], которые возможно получить в потоках легкой и тяжелой фракции каскада на стационарном режиме. Это обусловлено тем, что