

УДК 621.039.51:541.126

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ БОРСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ЯДЕРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

Д.Г. Демянюк, О.Ю. Долматов, Д.С. Исаченко, А.О. Семенов

Томский политехнический университет
E-mail: dolmatov@tpu.ru

Разработана модель управления процессом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на основе расчетно-теоретического анализа динамики температурных полей при распространении волны горения. Доказана применимость данной модели для синтеза борсодержащих материалов ядерно-энергетических установок.

Ключевые слова:

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез, управление синтезом, бориды, моделирование процесса синтеза, защитные материалы.

Key words:

Self-propagating high-temperature synthesis, synthesis control, borides, the synthesis process simulation, protective materials.

Введение

В соответствии с программой развития атомного энергопромышленного комплекса России на 2007–2010 гг. и на перспективу до 2015 г., 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.

Примером такой технологии является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), открытый в 1967 г. в Институте структурной макрокинетики РАН академиком А.Г. Мерзавиным и сотрудниками.

В основе метода лежит реакция экзотермического взаимодействия двух или нескольких химических элементов и соединений, протекающая в волновом режиме. Процесс осуществляется в тонком слое смеси исходных реагентов после локального инициирования реакции и распространяется по всей системе благодаря теплопередачи от горячих продуктов «не нагретым» исходным веществом.

СВС обладает рядом специфических черт, которые выгодно отличают его от существующих способов получения неорганических соединений. К ним следует отнести высокие температуры и малые времена проведения синтеза, относительно малые внешние энергетические затраты, простота оборудования, и, что самое главное, возможность управления процессом синтеза, и, как следствие, получение материалов с заданным сочетанием свойств [1].

Принципиально для реализации СВС выделяют способы управления [2]:

- 1) на стадии подготовки шихты;
- 2) на стадии проведения процесса, включающее термический подогрев системы;
- 3) при охлаждении готовых продуктов, состоящее в изменении температурного режима охлаждения и типа используемой атмосферы.

Наиболее часто применяемый способ управления – управление на стадии подготовки исходной шихты. В этом случае основными параметрами, влияющими на протекание СВС, являются плотность исходного образца, состав исходной шихты реагентов, влияющий на энергетический выход совокупности СВС-реакций, температура предварительного подогрева системы [2].

Создание СВС-материалов различного целевого назначения обуславливает большое число рассматриваемых систем. Синтез должен сопровождаться как получением конечного продукта, так и обеспечиваться определенными условиями его осуществления. Это подразумевает проведение большого числа экспериментов, поэтому актуальной становится задача проведения предварительного расчетно-теоретического анализа параметров подготовки исходной шихты компонентов и протекания процесса СВС. Для решения поставленной задачи необходимо моделирование основных факторов управления самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

В этом случае требуется провести следующие этапы: определить принципиальную возможность синтеза при заданном составе компонентов, и, если система «горит», провести моделирование температурных полей в процессе горения при вариации параметров подготовки исходной шихты компонентов.

Расчетно-теоретическое определение принципиальной возможности проведения СВС

Для определения принципиальной возможности осуществления СВС проводится расчетно-теоретический анализ, основанный на определении адиабатических температур горения T_{ad} СВС-материалов.

Само по себе значение T_{ad} не позволяет судить о возможности осуществления самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, но в сочетании с обширными экспериментальными исследованиями СВС различных классов материалов дает возможность задать критериальные значения адиабатической температуры [3]:

- $T_{ad} < 1000$ К – горение в системе отсутствует и синтез не возможен;
- $T_{ad} > 1000$ К – в системе идет реакция горения;
- $1000 \text{ К} < T_{ad} < 2000$ К – необходимы дальнейшие исследования.

Основным условием для определения адиабатической температуры является равенство энтальпий исходных веществ H при начальной температуре T_0 и конечных продуктов при адиабатической температуре. Оно означает, что все выделившееся при реакции тепло Q идет на нагрев продуктов горения и может быть представлено в виде:

$$\sum_{i=1}^m (H(T_{ad}) - H(T_0))_i = Q, \quad (1)$$

где m – число исходных веществ шихты компоненты.

Процедура расчета адиабатической температуры горения рассматривается на простом примере – реакции образования одного продукта $Z_{тв,ж}$ из элементов X_j [4]:

$$\sum_{j=1}^m X_j \rightarrow Z_{тв,ж}.$$

В этом случае (1) можно представить в виде:

$$\int_{T_0}^{T_{ad}} C(T) dT = Q - \nu L,$$

где $C(T)$, L – соответственно теплоемкость и теплота плавления продукта, а ν – доля жидкой фазы в продуктах горения.

Основные затруднения, возникающие при нахождении $C(T)$ классическим методом, основанным на аппроксимации данных [4], связаны с отсутствием достоверных сведений о температурной зависимости теплоемкости при высоких температурах. Другим, не менее важным недостатком классического метода, является то, что он не позволяет связать $C(T)$ с параметрами подготовки исходной шихты компонентов, необходимыми для определения критериев горения.

Авторами предлагается другая методика по определению температурной зависимости теплоемкости продуктов горения, базирующаяся на квантовой модели Дебая, которая в отличие от традиционной методики расчета теплоемкостей, позволяет определить адиабатическую температуру горения как функцию ряда параметров состояния системы: плотности реакционной системы, массовом соотношении компонентов в шихте исходных реагентов, начальной температуре процесса.

Согласно квантовой модели Дебая теплоемкость можно определить по следующему соотношению:

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

где $\theta = \frac{hu_0}{k} \left(\frac{9N}{4\pi V} \right)^{1/3}$ – характеристическая температура Дебая, которая в данной модели является параметром, согласующим данные расчета и эксперимента, и которая может быть вычислена по упругим параметрам вещества; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; N – концентрация молекул вещества; n – число химических элементов соединения; V – объем, занимаемый веществом; u_0 – скорость звука в рассматриваемом веществе; T – текущая температура вещества; $x = \hbar \nu / kT$ – безразмерная переменная, ν – частота колебаний атома в решетке твердого тела.

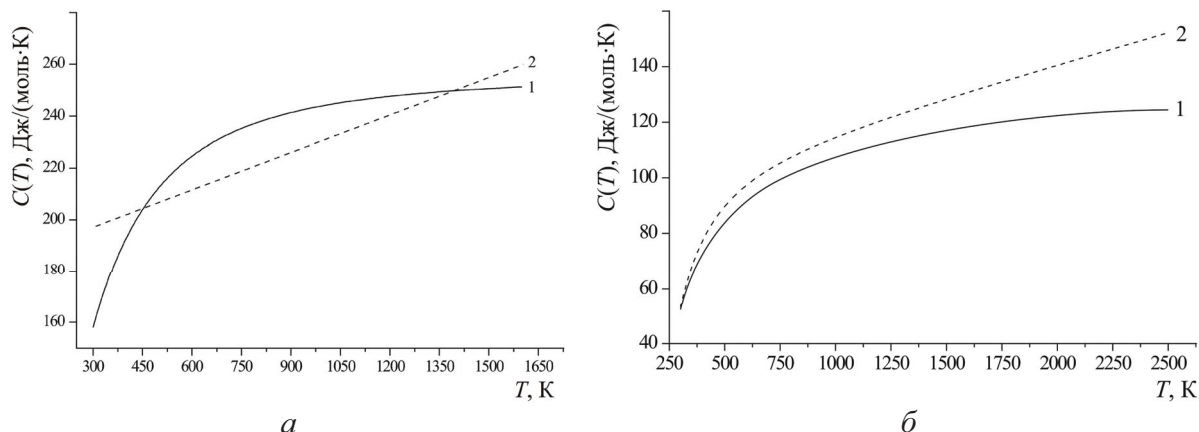


Рис 1. Зависимость теплоемкости от температуры для: а) борид вольфрама и б) карбида бора, рассчитанные с помощью модели Дебая (1) и эмпирическим методом (2)

Расчет температурной зависимости теплоемкости с использованием традиционной методики и методики, основанной на использовании квантовой модели Дебая на примере борида вольфрама и карбида бора приведен на рис. 1.

Из зависимостей, рис. 1, видно удовлетворительное согласие значений в области низких и средних температур. Модель Дебая не имеет ограничений в области высоких значений температуры и позволяет связать теплоемкость с параметрами состояния синтезируемого образца. Таким образом, при определении теплового состояния образцов предпочтительным является использование модели Дебая для расчета температурной зависимости теплоемкостей.

Моделирование динамики температурных полей при направленном синтезе

При движении волны горения в объеме образца происходит трансформация вещества, что приводит к изменению ряда свойств, таких как плотность, теплоемкость, теплопроводность. В связи с этим для более точного описания процесса горения требуется условно разделить образец на три зоны, для которых отдельно определять физико-химические свойства шихты компонентов. Сама волна горения представляет собой узкую зону (ширина зоны горения составляет менее 1 мм), в которой идет процесс синтеза с достаточно большим выделением тепловой энергии. Эта энергия идет на поддержание реакции синтеза и нагрев зоны предварительного нагрева. Следовательно, для моделирования динамики температурных полей требуется решить уравнение теплопроводности следующего вида:

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

где a — коэффициент температуропроводности; ρ — плотность образца; q_v — объемный источник теплового выделения.

Уравнение представляет собой краевую задачу со следующими граничными и начальными условиями:

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

где λ и α — коэффициенты теплопроводности и теплоотдачи; ε — коэффициент «черноты» поверхности тела; σ — постоянная Стефана-Больцмана; T_s — температура среды; T_Γ — температура предварительного подогрева образца; R и H — радиус и высота исходного образца.

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

$$Q = \frac{W \rho u}{\Delta z},$$

где W — энергетический выход химической реакции; u — скорость распространения волны; Δz — толщина волны горения.

Представленное уравнение (2) не имеет аналитического решения, оно существует лишь для некоторых частных случаев. Данное уравнение можно решить численными методами на ЭВМ. Воспользуемся методом прогонки, принадлежащего к конечно-разностным методам решения краевых задач.

Суть метода состоит в том, что область непрерывного изменения аргумента заменяют конечным (дискретным) множеством точек (узлов), называемым сеткой. Вместо функций непрерывного аргумента рассматривают функции, определенные только в узлах сетки, — сеточные функции. Производные, которые входят в дифференциальное уравнение и краевые условия, заменяют их разностными аналогами — линейными комбинациями значений сеточных функций в некоторых узлах сетки. Краевую задачу заменяют дискретной краевой задачей (разностной схемой), представляющей собой систему конечного числа линейных и нелинейных алгебраических уравнений. Решение разностной схемы (предполагается, что оно существует) принимают за приближенное решение краевой задачи.

В результате экспериментов было выявлено, что возможны два случая распространения волны горения по объему образца: кольцевой и плоский фронты горения. «Геометрия горения» при идентичных условиях теплообмена на свободных поверхностях определяется значением масштабного параметра H/D , где H — высота образца, мм; D — диаметр образца, мм.

Было установлено [3], что при:

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

Рассмотрим численную реализацию, когда горение инициируется с боковой поверхности и наблюдается кольцевой фронт волны горения. Математически волна горения представляет собой объемный источник тепловыделения. Для численной реализации кольцевого фронта необходимо ис-

пользовать неравномерную сетку, когда толщина фронта горения с каждым шагом по времени увеличивается.

В случае $H/D > 1$ применяется схема с плоским фронтом горения, распространяющимся сверху вниз. Численная реализация данной схемы заключается в том, что по высоте весь образец разбивается на конечное число равных участков, волна горения распространяется сверху вниз с постоянной скоростью.

Структурная схема программы по определению основных факторов управления СВС-процесса представлена на рис. 2.

Моделирование алгоритма управления самораспространяющимся высокотемпературным синтезом осуществлялось на объектно-ориентированном языке программирования C++.

Реализация моделирования основных факторов управления СВС на примере синтеза борид вольфрама

Материалом, применяемым в качестве системы управления и защиты, является борид вольфрама. Процесс синтеза материалов на основе борид вольфрама осуществляется по следующей реакции:

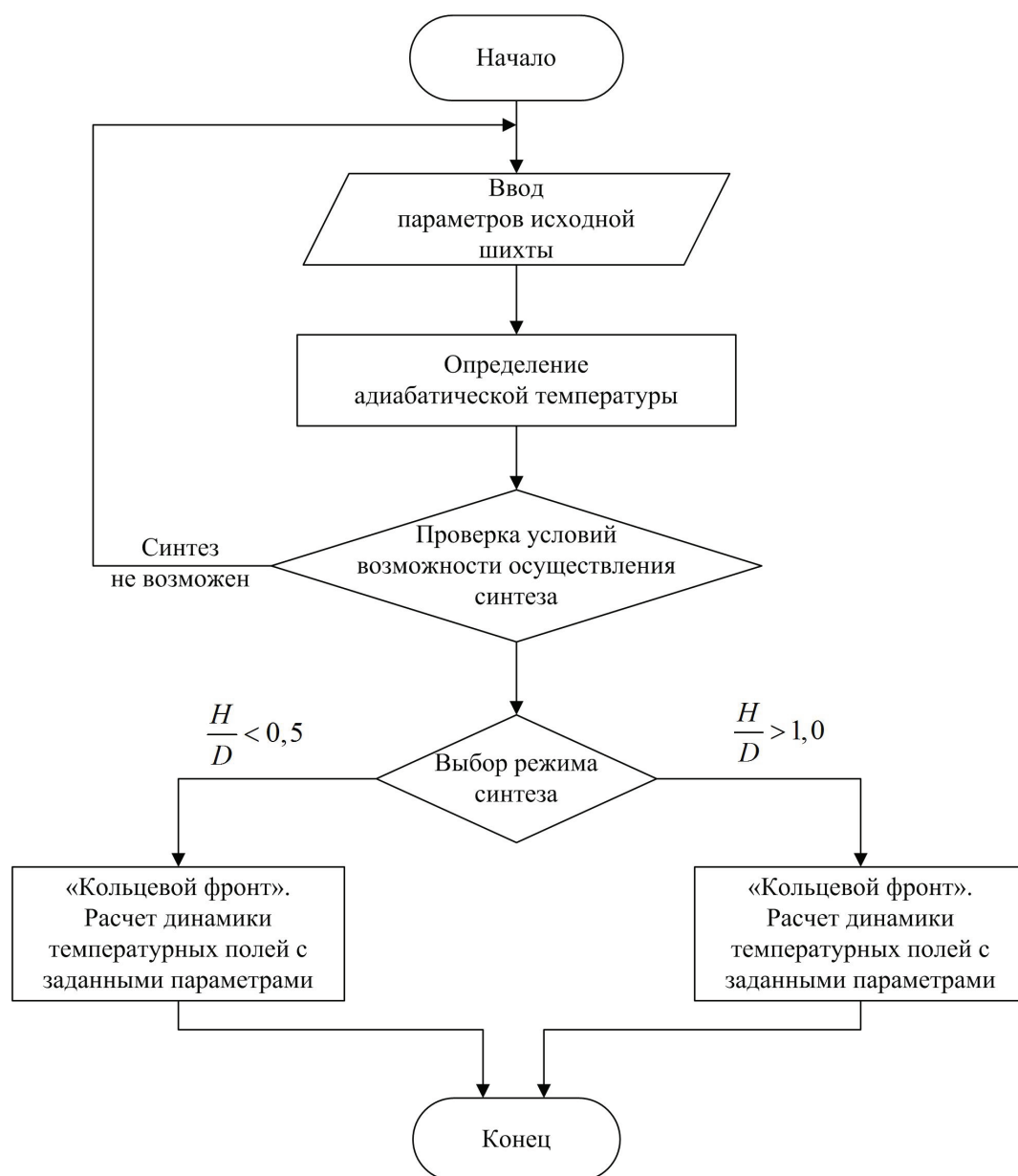
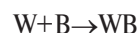


Рис. 2. Структурная схема программы по определению основных факторов управления СВС-процесса

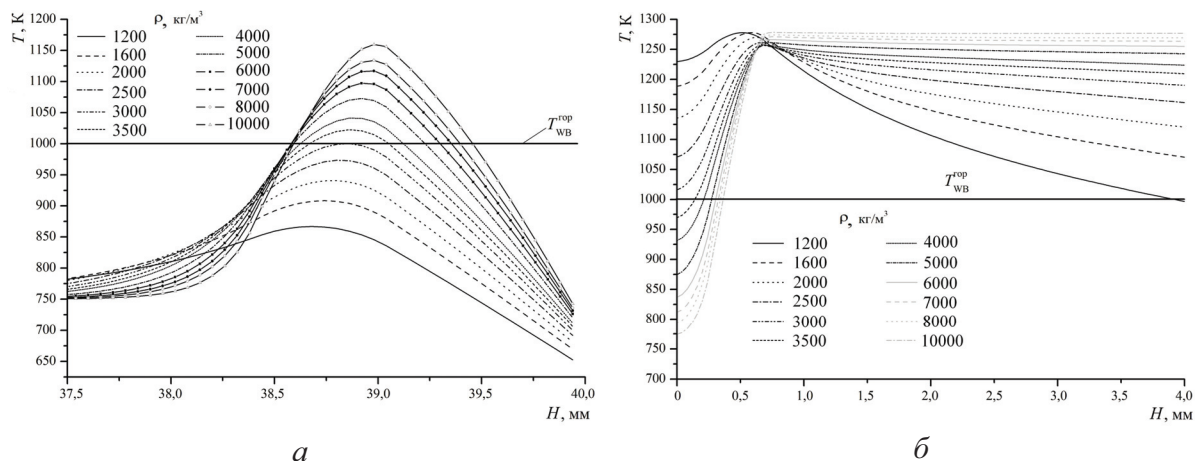


Рис. 3. Распределение температуры по высоте образца для различных плотностей предварительного прессования в момент времени: а) 0,2 и б) 3,8 с после инициирования реакции синтеза борид вольфрама

На рис. 3 представлены расчетные зависимости температуры, развиваемой в процессе синтеза, от плотности исходных образцов в начальный (рис. 3, а) и конечный (рис. 3, б) момент времени синтеза для системы на основе борид вольфрама в рамках вышеописанной модели. Горизонтальной чертой отмечена температура инициирования реакции горения. Зависимости температуры, представленные на рис. 3 получены при следующих значениях коэффициентов: значение коэффициента теплоотдачи составляет 10^4 Вт/(м²·К); характерное усредненное значение коэффициента теплопроводности для рассматриваемой области температур составляет 44 Вт/м. Граничные условия определяют действие конвекции и излучения.

Из представленных распределений следует, что при малых величинах плотности образцов 1200...2500 кг/м³ температуры, развиваемые в процессе синтеза в начальный момент времени, меньше, чем установленные значения температур инициации процесса СВС в системе вольфрам-бор (температура инициации реакции синтеза: 1000...1150 К). 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. В конечный момент времени наблюдается значительный спад температуры в зоне остывания, это обусловлено установленным в ходе расчетов превышением теплопотерь над величиной энергии реакции. Таким образом, можно предположить, что при плотностях системы WB, лежащих в диапазоне 1200...2500 кг/м³, СВС протекать не будет.

Начиная с плотностей 5000 кг/м³ изменение температуры синтеза не значительно, а при увеличении плотности с шагом 1000 кг/м³, температура увеличивалась на 25 К. Следовательно, можно предположить, что дальнейшее увеличение плотности не приводит к росту температуры процесса, а

значит к изменению фазового состава конечного продукта и, следовательно, свойств получаемого материала.

Одним из главных преимуществ метода СВС является возможность получения материалов с заранее заданными свойствами, т. е. имеется возможность подбора соединений, обеспечивающих те или иные требуемые свойства получаемого материала. Использование представленной численной модели позволяет нам варьировать параметром предварительного прессования исходной шихты компонентов, подбирая тем самым наиболее оптимальное значение. По получаемым в ходе расчета объемным распределениям температур в образце можно судить о возможном фазовом составе конечного продукта, и тем самым выбирать оптимальные режимы подготовки исходной шихты для получения продуктов высокой чистоты.

Для подтверждения корректности разработанной модели теплового состояния были проведены лабораторные эксперименты по определению влияния плотности образцов на формирование температурных полей на основании параметров подготовки исходной шихты компонентов, полученных расчетно-теоретическим путем. Лабораторные эксперименты проводились в атмосфере воздуха. Для измерения температур использовались вольфрам-рениевые термопары типа ТВР А-1, данные с которых поступали на самописцы. Термопары впрессовывались на торцах, боковой поверхности и в центре исходного образца.

На рис. 4 приведена термограмма горения для системы вольфрам-бор при равных начальных условиях. Измерения проводились для центральной точки цилиндрического образца. Максимальное отличие экспериментальных и расчетных данных составляет 12 %, что хорошо согласуется с погрешностью проведения расчетов, обусловленной несовершенством математической модели, используемой при расчетах двухкомпонентных систем.

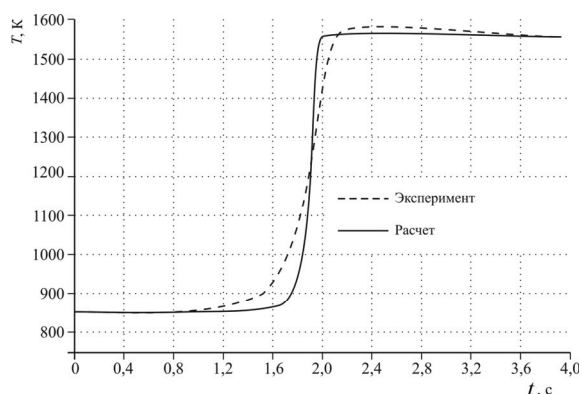


Рис. 4. Экспериментальная и расчетная термограммы СВС для системы WB

На рис. 5 показана зависимость распределения температуры от плотности исходной системы борсодержащих элементов численного и приборного экспериментов. Значения температур удовлетворительно согласуются между собой, что на данном этапе позволяет говорить о корректности численной методики и возможности расчета других двухкомпонентных СВС-систем.

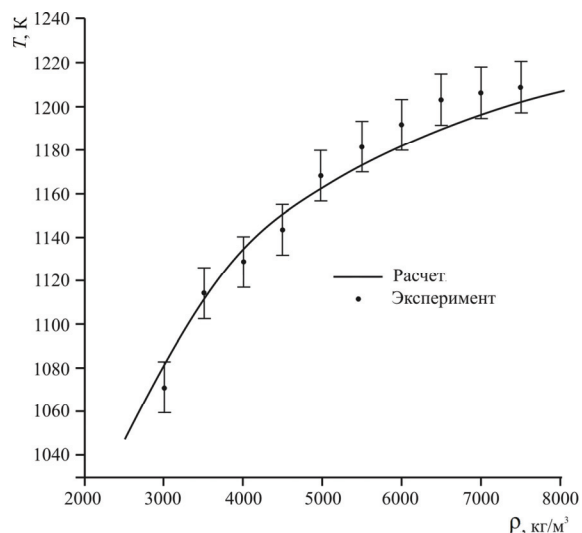


Рис. 5. Зависимость максимальной температуры СВС от плотности в начальный момент времени (0,2 с) после инициации реакции для системы WB

Сравнивая результаты численного эксперимента с результатами лабораторного эксперимента, была получена следующая зависимость начальной температуры от максимальной температуры процесса. На рис. 6 представлена зависимость в начальный момент времени (0,2 с) после инициации реакции синтеза.

Расхождение экспериментальных и расчетных результатов составляет 20...25 %, и связано с тем,

что начальная температура оказывает влияние не только на термодинамические параметры распространения волны горения, прежде всего на коэффициенты, входящие в уравнение теплопроводности, но и на кинетику, реализующихся химических реакций, которая в разработанной модели теплового состояния не учитывалась. Другим фактором, оказывающим влияние на расхождение, является погрешность приборов, используемых при регистрации значений температуры.

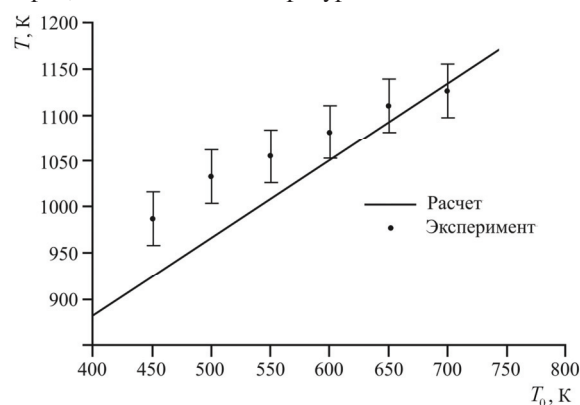


Рис. 6. Зависимость максимальной температуры процесса синтеза от начальной температуры в начальный момент времени (0,2 с) после инициации реакции для системы WB

Выводы

1. 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: плотности исходной реакционной системы, величины энерговыделения и начальной температуры процесса.
2. В рамках разработанной модели теплового состояния установлены минимальные пределы значения плотности исходной системы, обеспечивающие реализацию процесса горения в рассматриваемых борсодержащих системах.
3. В сочетании с лабораторными экспериментами определено, что при рассмотрении влияния начальной температуры процесса необходим учет кинетики химических реакций, реализующихся в исследуемых системах.
4. Удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных по синтезу борсодержащих материалов позволяет применять разработанную модель теплового состояния для направленного синтеза других двухкомпонентных СВС-систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. О горении вещества с твердым реакционным слоем // Доклады АН СССР. – 1967. – Т. 173. – № 6. – С. 1382–1385.
2. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия: Современные проблемы. Ежегодник / под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Химия, 1983. – С. 6–45.
3. Бойко В.И., Демянук Д.Г., Долматов О.Ю., Шаманин И.В., Исаченко Д.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез поглощающих материалов для ядерных энергетических установок // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 78–81.
4. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: Изд-во «БИНОМ», 1999. – 176 с.

Поступила 31.03.2010 г.

УДК 536.468

ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС ПРИ ЛОКАЛЬНОМ НАГРЕВЕ И ЗАЖИГАНИИ ЖИДКОГО ТОПЛИВА СФОКУСИРОВАННЫМ ПОТОКОМ ИЗЛУЧЕНИЯ

О.В. Высокоморная, Г.В. Кузнецов, П.А. Стрижак

Томский политехнический университет
E-mail: pavelspa@tpu.ru

Выполнено численное моделирование комплекса взаимосвязанных процессов теплообмена с фазовыми переходами и химическими реакциями при нагреве и последующем зажигании типичного жидкого топлива сфокусированным потоком излучения. Установлены масштабы влияния процесса поглощения энергии парогазовой смесью и жидкостью на характеристики зажигания.

Ключевые слова:

Теплообмен, зажигание, парогазовая смесь, жидкое топливо, излучение.

Key words:

Heat and mass transfer, ignition, vapor and gas mixture, liquid fuel, radiation.

Введение

Одними из возможных источников зажигания конденсированных веществ являются концентрированные потоки излучения [1]. Известны результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов зажигания твердых топлив такими потоками [1–3]. Закономерности зажигания жидких конденсированных веществ (например, типичных жидких топлив) менее изучены. В частности, не решена задача о зажигании жидкого топлива в условиях поглощения энергии потоком продуктов испарения жидкости. Этот фактор может играть большую роль при нагреве в условиях естественной конвекции и излучения. В классической теории зажигания [4] подобные факторы не проанализированы.

Цель данной работы – численное исследование комплекса взаимосвязанных физико-химических процессов при нагреве и последующем зажигании жидкого топлива сфокусированным потоком излучения.

Постановка задачи

Рассматривается система «поток лазерного излучения – смесь паров жидкого топлива с окислителем», рис. 1.

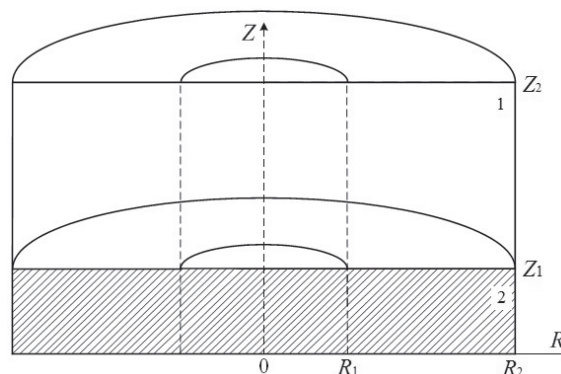


Рис. 1. Схема области решения задачи: 1) парогазовая смесь; 2) жидкое топливо

Предполагается, что на поверхность типичного жидкого топлива – керосина непрерывно воздействует пучок сфокусированного лазерного излучения мощностью p . Радиус зоны действия излучения составляет R_1 . За счет энергии излучения поверхностные слои жидкого топлива прогреваются и происходит испарение жидкости. Формирующиеся пары горючего вступают в реакцию с окислителем. Часть энергии поглощается газовой смесью при прохождении лазерных лучей. При достижении критических температур парогазовой смеси и концентрации ее компонентов происходит зажигание.