

На правах рукописи

Шашкеев Константин Александрович

**Построение математической модели физико-химических
процессов высокотемпературного окисления титана**

Специальность 02.00.01 — неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2010 г.

Работа выполнена в лаборатории Новых технологий керамики №27
Учреждения Российской Академии наук Институт Металлургии и
Материаловедения им. А.А. Байкова РАН

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ академик
Солнцев Константин Александрович

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ доктор химических наук
Падалко Анатолий Георгиевич

член-корреспондент РАН,
доктор химических наук
Ярославцев Андрей Борисович

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования Воронежский
Государственный Университет

Защита диссертации состоится 14 октября 2010 г в 14.00 на заседании
диссертационного совета Д 002.060.04 в Институте металлургии и мате-
риаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу Москва, Ленинский пр-кт, д.49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН.
Автореферат разослан _____ августа 2010г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 002.060.04
к.т.н.

Комлев В. С.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы

Ранее был разработан новый подход к получению керамических изделий — окислительное конструирование тонкостенной керамики (ОКТК). Суть метода заключается в предварительном конструировании из тонкостенной металлической преформы изделия любой формы сложности и последующего его окисления с получением керамического изделия аналогичной формы. Однако для исследования физико-химических свойств получаемых керамических материалов необходимы толстостенные образцы. Для получения последних были окислены массивные металлических преформы. В процессе их окисления были выявлены определенные закономерности высокотемпературного окисления, которые нельзя описать в рамках классических представлений об окислении. Главными из таких закономерностей являются: 1) наличие экспоненциального участка окисления, 2) влияние толщины окисляемой металлической преформы на толщину образующегося на экспоненциальном участке керамического слоя. При этом основные экспериментальные исследования были получены на примере окисления титановых преформ. Поэтому было необходимо развить имеющиеся представления об окислении тонких материалов применительно к массивным образцам с учетом особенностей окисления последних.

Цель работы

Целью настоящей диссертационной работы является построение математической модели физико-химических процессов высокотемпературного окисления титана на экспоненциальной стадии и сопоставление этой модели с экспериментальными данными с целью проверки правомерности предложенной модели.

Научная новизна

На основании теоретического анализа полученных экспериментальных данных предложена модель механизма экспоненциальной стадии высокотемпературного окисления титана в процессах ОКТК, которая основывается на квазистационарной модели диффузии междоузельных атомов титана из тела металлической преформы.

Полученные в интервале температур 800 – 1000°C экспериментальные данные проанализированы с использованием модели квазистационарной диффузии. Составлены аналитические соотношения, позволяющие расчи-

тывать коэффициенты диффузии титана и кислорода через слой рутила, образующегося в процессе ОКТК. На основе результатов проведенных кинетических экспериментов получены температурные зависимости коэффициентов диффузии титана и кислорода в ОКТК-рутиле. Установлено, что эти зависимости, в пределах точности экспериментов, описываются уравнением Аррениуса. Рассчитаны значения величин факторов диффузии D_0 и энергий активации U .

В результате теоретических расчетов, основанных на экспериментальных данных, показано, что диффузионные проводимости атомов титана через ОКТК-рутил и твердый раствор кислорода и азота в титане, расположенный на поверхности металлической преформы, (К-слой) вблизи точки перехода сопоставимы. Результатом этого является накапливание атомов титана на поверхности К-слоя, что может являться причиной скачкообразного изменения скорости процесса.

Показано, что если исключить влияние объема, то окисление массивных образцов титана только со стороны поверхности в процессах ОКТК описывается параболическим законом. Диффузия атомов титана через К-слой влияет на кинетику протекания процесса на начальном этапе. При больших значениях времени кинетика процесса определяется диффузией атомов титана через образовавшийся слой ОКТК-рутила. Однако, поскольку первый участок кинетики ОКТК описывается экспонентой, то следует заключить, что вклад окисления только с поверхности, подчиняющийся параболическому закону, незначителен по сравнению с окислением из объема и, по-видимому, вносит свой вклад на отдельных этапах кинетической кривой.

Практическая ценность работы

В результате построения математической модели были выявлены критерии, позволяющие прогнозировать окисление массивных образцов титана на экспоненциальной стадии. Полученные результаты можно использовать при создании методики получения массивных образцов керамики методом ОКТК.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были представлены на V ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов ИМЕТ РАН (Москва, ноябрь 2008 г.), на школе-конференции “Нелинейные процессы” (Воронеж, 28 сентября – 4 октября 2009 г.), на X Китайско-российском Симпозиуме “New Materials and Technologies” (Дзясинь, Китай, 20 – 23 октября 2009 г.) и на VI ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов ИМЕТ РАН (Москва, 17 – 19 ноября 2009 г.).

Публикации

Содержание публикации изложено в 4-х статьях и трех тезисах в сборниках докладов научных конференций.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 102 страницах, состоит из введения, двух глав, выводов, списка литературы. Первая глава представляет собой литературный обзор и посвящена известным ранее данным по окислению титана. Во второй главе обсуждены результаты исследования. Список литературы включает 53 наименования.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования.

В первой главе представлен аналитический обзор литературных данных по проблеме окисления титана, ОКТК и окислению массивных образцов титана.

Во второй главе диссертации приведен анализ результатов, полученных в результате построения математической модели физико-химических процессов высокотемпературного окисления титана.

1. Экспоненциальная часть первого этапа окисления

Согласно существующим представлениям, окисление металлов вообще и титана в частности происходит посредством диффузии атомов металла на поверхность раздела “металл – окислитель”, где они вступают во взаимодействие с окислителем, образуя оксидную пленку, толщина которой со временем возрастает по параболическому закону. Эта закономерность, как правило, соблюдается для оксидных слоев толщиной до нескольких десятков микрон. При исследовании образования в процессах ОКТК слоев рутила толщиной от сотен микрон до нескольких миллиметров, было установлено, что кинетика окисления массивных (толщиной более 1 мм) преформ титана существенно отличается от закона параболы. При этом процесс окисления достаточно отчетливо делится на три стадии (рис. 1). На первой стадии, осуществляющейся по экспоненциальному закону, окисляется от 7% и более металла. Затем наступает вторая стадия, продолжающаяся от нескольких часов до нескольких десятков суток, которая не всегда явно выражена на кинетической кривой, и в течение которой почти полностью прекращается поглощение преформой кислорода. Однако, спустя некоторое время, названное нами временем перехода (τ_n), наступает третья стадия, в которой вновь наблюдается поглощение кислорода преформой с достаточно высокой скоростью K_n , но уже по линейному закону. Окисление на данной стадии продолжается вплоть до полного

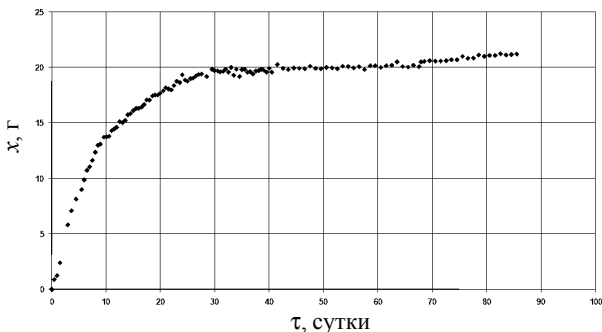


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода преформой из титана ВТ1-0 в процессе изотермического нагрева при 875°С.

превращения всей массы металла в оксид. Таким образом, если кинетика окисления титана в традиционном понимании этого термина описывается уравнением параболы, то кинетика окисления титана в процессах ОКТК оказывается более сложной и описывается по меньшей мере четырьмя параметрами: константой скорости k , величиной предэкспонента X_0 , а также значениями τ_{II} и K_{II} .

На рис. 1 представлен график кинетики поглощения кислорода при температуре 875°С дискообразной (диаметр 36 и толщина 39,7 мм) преформой из титана марки ВТ1-0.

Начальный период процесса в пределах точности эксперимента описывается экспоненциальной функцией вида:

$$x = X_0 [1 - e^{-k\tau}], \quad (1)$$

где x — масса поглощенного преформой кислорода, τ — время, с параметрами $X_0 = 0,31 \text{ г/см}^2$, $k = 0,111 \text{ сутки}^{-1}$.

Ранее было установлено, что в результате окисления титановых преформ в процессах ОКТК образуется диоксид титана в модификации рутил, синтез которого осуществляется как на границе раздела “оксид – воздух”, который преимущественно протекает на линейной стадии, так и на границе раздела “металл – оксид” в С-слое, который представляет собой оксид титана (IV) в модификации рутил, расположенный между К-слоем и монолитным ОКТК-рутилом, и который после естественного охлаждения в печи представляет собой белый порошок. Атомы титана попадают в реакционные зоны в результате диффузии через К-слой (в С-слой) и через слой образовавшегося оксида (на его внешнюю поверхность), а атомы кислорода — через слой рутила в С-слой.

В этой связи очевидно, что замедление и даже почти полное прекращение поглощения преформой кислорода в конце экспоненциального этапа процесса ОКТК, задолго до окисления всей массы металла преформы, может быть связано либо с прекращением диффузии атомов титана через К-слой в зоны реакции, либо с прекращением поступления кислорода в С-слой. Решение этой дилеммы было найдено в результате опыта по окислению в атмосфере воздуха при 875°C дискообразной титановой преформы диаметром 60 и толщиной 7 мм в течение 14 суток, что соответствовало завершению экспоненциального периода на 68–70%. В результате, на плоских поверхностях преформы образовался рутил в количестве около $0,2 \text{ г/см}^2$, прочно скрепленный с металлом преформы. Затем с одной стороны преформы слой рутила был удален, и она вновь подверглась окислению в тех же условиях в течение 35 суток. В результате повторного окисления на предварительно очищенной поверхности преформы образовался рутил в количестве $0,45 \text{ г/см}^2$, а на другой ее поверхности было обнаружено два отличающихся друг от друга по морфологии слоя — слой оксида от первого окисления и слой рутила от повторного окисления в количестве $0,25 \text{ г/см}^2$ (рис. 2).

Таким образом, мы сочли доказанным, что слой рутила в количестве $0,2 - 0,5 \text{ г/см}^2$, не является сколько-нибудь существенной преградой для дальнейшего окисления. Следовательно, остается только одна причина замедления и приостановки образования рутила в процессах ОКТК — прекращение диффузии атомов титана из металлического тела в С-слой.

На основании изложенного можно предложить следующую картину механизма окисления массивных (толщиной более 1 мм) преформ титана в процессах ОКТК. В самом начале окисления на поверхности металла образуется

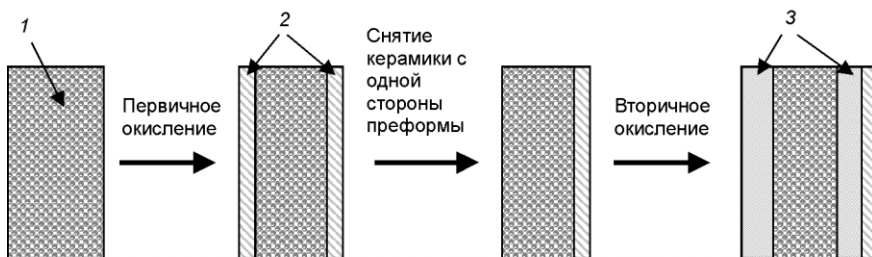


Рис. 2. Схема образования рутила на плоской поверхности образца при окислении титана: 1 — титановая преформа, 2 — рутил, образовавшийся после первичного окисления, 3 — рутил, образовавшийся после вторичного окисления.

К-слой, представляющий собой твердый раствор кислорода и азота в металле. Одновременно начинается образование оксидной пленки вследствие диффузии атомов металла через этот слой к границе раздела “оксид – воздух”, где собственно и происходит синтез рутила и рост пленки оксида по параболическому закону. При достижении толщины оксидного слоя порядка нескольких десятков мкм действие параболического закона нарушается. При этом возникает диффузионный поток кислорода из окружающего воздуха через слой рутила к границе раздела “К-слой – оксид”, где так же происходит синтез рутила и рост оксидной пленки в направлении от слоя образовавшегося оксида в сторону металла. При этом синтез рутила обусловлен двумя процессами: во-первых, диффузией атомов титана через К-слой в С-слой и далее через образовавшийся оксид к границе раздела “оксид-воздух”; во-вторых, диффузией кислорода через слой оксида в С-слой. При этом главным лимитирующим фактором процесса синтеза оксида является скорость поступления в С-слой атомов титана через К-слой. Используя первый закон Фика было получено уравнение, описывающее изменение в процессе ОКТК количества атомов титана, находящихся в объеме преформы V и способных диффундировать из нее в С-слой, в следующем виде:

$$n_{\text{окисл}} = N_0 \left[1 - e^{-\frac{D S}{\delta V} t} \right], \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии атомов титана через К-слой; S — площадь поверхности преформы, через которую осуществляется диффузия; δ — толщина К-слоя; V — объем преформы; N_0 — количество подвижных атомов титана в теле преформы в момент времени $t = 0$.

Сопоставляя уравнения (1) и (2), можно убедиться в их полной идентичности, что дает основание записать:

$$k = \frac{D}{\delta} \cdot \frac{S}{V} = \zeta \cdot \frac{S}{V}, \quad (3)$$

где ζ — величина диффузионной проводимости атомов титана через К-слой.

Воспользовавшись соотношением (3), из экспериментальных данных можно рассчитать коэффициент диффузии атомов титана через К-слой. В нашем случае оказалось, что величина диффузионной проводимости $\zeta = D/\delta = k/(S/V) = 0,29 \cdot 10^{-6}$ см/с. Ранее было установлено, что ширина К-слоя имеет порядок величины $\delta = 1,5 \cdot 10^{-4}$ см, следовательно коэффициент диффузии в нашем случае оказался равным $D = \zeta \cdot \delta = 0,29 \cdot 10^{-6} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} = 0,45 \cdot 10^{-10}$ см²/с. Эта величина

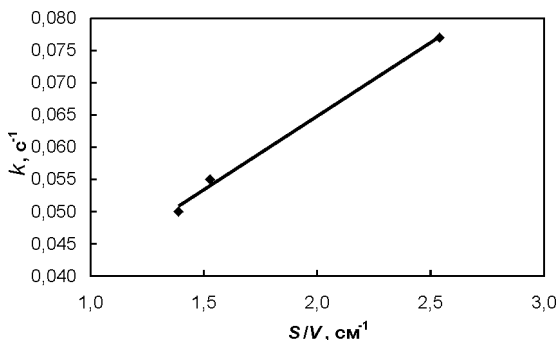


Рис. 3. Зависимость константы k экспоненциального периода от отношения S/V преформ титана ВТ1-0 в виде дисков диаметром 60 мм и толщиной 36, 24 и 7 мм при температуре окисления 875°C.

практически совпадает со значением коэффициента диффузии, приведенного в литературе, и рассчитанного на основании знания величины параболической константы скорости K_p процесса окисления титана $D = K_p/2 = (0,25 - 0,5) \cdot 10^{-10} \text{cm}^2/\text{c}$. Такой результат может рассматриваться, как достаточно веское доказательство правомерности предложенной модели механизма экспоненциальной стадии окисления титана в процессах ОКТК. Другим подтверждением правомерности предложенного механизма является линейность зависимости константы k от величины отношения S/V , предсказываемая формулой (3) (рис. 3).

По-видимому, в диффузии принимают участие наиболее подвижные, междоузельные атомы. Благодаря их чрезвычайно высокой подвижности, градиент их концентрации в объеме металлической преформы должен быть равен нулю или очень близок к этому значению, то есть они в любой момент времени должны быть равномерно распределены по всему массиву металла. По этой причине именно междоузельные атомы диффундируют из тела преформы в С-слой, а на их место немедленно поступают новые, переходящие в это состояние из узлов кристаллической решетки. Тем самым постоянно поддерживается близкое к равновесному термодинамическое состояние, определяемое соотношением Френкеля. Образующиеся при этом дефекты в виде вакансий ликвидируются вследствие диффузии, осуществляющейся, например, по эстафетному механизму. Таким образом, реализуется квазистационарный режим диффузии, в результате которого фронт границы раздела “металл – оксид” в процессе ОКТК перемещается параллельно самому себе в сторону от оксида к металлу. Ввиду разности скоростей диффузии

междоузельных атомов и атомов находящихся в узлах кристаллической решетки число “дырок” в ней возрастает, что в свою очередь ведет к снижению концентрации в объеме металла междоузельных атомов и, соответственно, к снижению скорости их диффузии и т.д. до почти полного прекращения процесса. На заключительных стадиях кристаллическая решетка релаксирует в смысле восстановления концентрации “дырок” в сторону равновесного состояния. При этом вновь возрастает концентрация междоузельных атомов и процесс их диффузии возобновляется. Наиболее вероятным механизмом релаксации “дырок” является уход их на стоки, в том числе с образованием дислокаций и пор.

Таким образом, на данном этапе работы на основании теоретического анализа полученных экспериментальных данных предложена модель механизма экспоненциальной стадии высокотемпературного окисления титана в процессах ОКТК, которая основывается на квазистационарной модели диффузии междоузельных атомов титана из тела металлической преформы.

2. Расчет коэффициентов диффузии атомов титана и кислорода через ОКТК – рутил вблизи точки бифуркации

В процессах ОКТК окисление титана происходит в соответствии с формулой $Ti + O_2 = TiO_2$. Следовательно окисление N_0 грамм титана обеспечивается вступлением в реакцию $1,5X_0$ грамм кислорода, поглощаемого преформой на экспоненциальной стадии ОКТК и фиксируемое в эксперименте. Принимая во внимание эти замечания и уравнение (1), соотношение (2) можно преобразовать к виду:

$$C_1 = \frac{3}{2} \cdot \frac{X_0}{V} \cdot e^{-kt}. \quad (4)$$

График этой зависимости показан на рис. 4.

Поскольку эксперимент свидетельствует, что на экспоненциальной стадии ОКТК синтез рутила осуществляется на внешней поверхности оксида, представляется достаточно очевидным, что постепенно в С-слое должно появиться и нарастать некоторое количество n_2 атомов титана. В соответствии с правилом Пиллинга – Бедуорта, 57% атомов титана, поступивших в С-слой, здесь же и окисляются до диоксида, а 43%, в силу стерических ограничений, не могут реализовать такую возможность и вынуждены диффундировать к поверхности “оксид – воздух”, где и будут окислены до рутила, таким образом $n_2 = 0,43 n_1$. Объемная концентрация C_2 этих атомов на внешней поверхности К-слоя является той движущей силой, которая обеспечивает их диффузию через

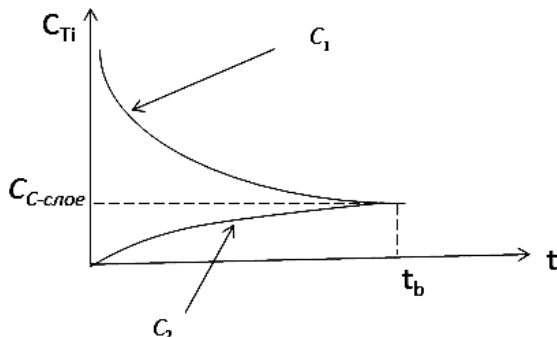


Рис. 4. Изменение концентраций свободных атомов титана в теле преформы (C_1) и в С-слое (C_2) в процессе окисления на экспоненциальном участке ОКТК.

слой рутила к поверхности раздела “оксид – воздух” и которая может быть определена с помощью первого уравнения Фика, записанного в следующем виде:

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{D_{Ti/p}}{\delta_p} \cdot S \cdot C_2, \quad (5)$$

где $D_{Ti/p}$ – коэффициент диффузии титана в рутиле, δ_p – толщина слоя, образовавшегося в процессе ОКТК рутила. Как можно видеть из рис. 1, в точке бифуркации и правее нее, то есть при $\tau \geq \tau_B$, поглощение кислорода преформой происходит с практически постоянной скоростью $K_{л} = \frac{dX}{dt}$, из чего следует, что

$$\frac{dn_2}{dt} = 0,43 \cdot \frac{dn_1}{dt} = 0,43 \cdot 1,5 \cdot \frac{dX}{dt} = 0,645 \cdot K_{л}. \quad (6)$$

При окислении преформы в виде пластины толщина δ_p образовавшегося слоя рутила может быть найдена из соотношения:

$$\delta_p = \frac{m}{Sp} = \frac{5}{2} \cdot \frac{X_0}{Sp}, \quad (7)$$

где m и p – соответственно вес и удельный вес синтезированного рутила. С учетом соотношений (6) и (7) формулу (5) можно представить в следующем виде

$$C_2 = 0,645 \cdot K_{\text{л}} \cdot \frac{\delta_{\text{p}}}{D_{\text{Ti/p}}} = 1,6125 \cdot K_{\text{л}} \cdot \frac{\delta_{\text{p}}}{D_{\text{Ti/p}}} =$$

$$= 1,6125 \cdot K_{\text{л}} \cdot \frac{X_0}{D_{\text{Ti/p}} S^2 \rho}. \quad (8)$$

Как следует из рис. 1, вблизи точки бифуркации (слева от нее) поглощение преформой кислорода почти приостановлено. Это означает, что атомы титана не поступают в зону С-слоя, что может быть вызвано только тем, что концентрации атомов титана по обе стороны К-слоя, определяемые соотношениями (4) и (5), сравнялись или очень близки друг к другу. После элементарных преобразований получаем выражение для определения коэффициента диффузии титана в синтезированном в процессе ОКТК рутиле

$$D_{\text{Ti/p}} = \frac{1,075 \cdot K_{\text{л}} \cdot V \cdot e^{k\tau_B}}{S^2 \rho}. \quad (9)$$

Полученные ранее экспериментальные данные предоставили возможность рассчитать по формуле (9) значения коэффициентов диффузии атомов титана через рутил, синтезированный в процессах ОКТК (ОКТК-рутил). Результаты этих расчетов представлены в табл. 1.

Для линейного периода процесса ОКТК, применив первое уравнение Фика для описания диффузии кислорода через слой рутила к поверхности раздела “металл – оксид”, можно записать

$$\frac{dn_{\text{O}}}{dt} = S \cdot \frac{D_{\text{O/p}}}{\delta_{\text{p}}} \cdot (C_{\text{O/в}} - C_{\text{O/к}}). \quad (10)$$

Здесь n_{O} — число атомов кислорода, диффундирующих из воздуха через слой ОКТК-рутила к поверхности К-слоя; $D_{\text{O/p}}$ и δ_{p} — коэффициент диффузии кислорода через ОКТК-рутил и толщина слоя ОКТК-рутила, соответственно; $C_{\text{O/в}}$ и $C_{\text{O/к}}$ — объемная концентрация кислорода в воздухе и на поверхности раздела “металл – оксид” соответственно. Однако здесь следует отметить, что на линейном этапе под диффузией кислорода подразумевается диффузия молекулярного кислорода через мелкие поры ОКТК-рутила. Как отмечалось выше, на границе раздела “воздух – оксид” окисляется 43% атомов титана, а значит и 43% массы поглощаемого преформой кислорода, а остальные 57%

Таблица 1

Значения величин коэффициентов диффузии титана и кислорода в ОККК рутиле

Опыт №	T_i , °C	D_i , мм	h_i , мм	X_0 , Г	$K_{дп}$, Г/сутки	V_0 , Г/сутки	k , сутки ⁻¹	$\tau_{В}$, сутки	$D_{Тир} \cdot 10^7$, см ² /с	$D_{Тир} \delta_p \cdot 10^6$, см/с	$D_{Тик} \delta \cdot 10^6$, см/с	$D_{Тик} \cdot 10^{10}$, см ² /с*	$D_{Оир} \cdot 10^4$, см ² /с
1	800	58,5	17,9	9,1	0,10	0,37	0,04	39,8	0,1	0,2	0,264	0,26	0,13
2	950	60	12	10,3	0,75	6,34	0,85	5,5	15,5	16,7	3,06	3,06	1,56
3	1000	60	12	8,4	2,12	8,32	0,99	3,8	17,0	22,4	4,91	4,91	3,76
4	920	60	7	9,4	0,46	9,10	4,77	1,1	11,5	11,9	3,17	3,17	1,11
5	940	60	7	13,2	0,09	5,13	0,47	10,8	2,0	1,5	1,27	1,27	0,31
6	960	60	7	11,7	0,40	8,09	0,69	7,8	12,9	10,8	2,28	2,28	1,24
7	875	60	6,9	23,6	0,30	1,93	0,08	36,8	0,9	0,4	0,27	0,27	1,71
8	850	36	40,1	20,4	0,09	1,41	0,06	58,0	1,2	0,6	0,50	0,50	0,50
9	875	36	39,7	20,2	0,04	2,24	0,11	40,0	1,2	0,5	0,80	0,80	0,23
10	900	36	39,8	20,5	0,14	3,47	0,17	26,4	4,1	1,8	1,21	1,21	0,82
11	920	36	40,2	19,7	0,19	8,08	0,41	12,3	9,9	4,6	2,96	2,96	1,04
12	960	36	40,1	12,8	0,57	10,96	0,86	5,4	19,7	14,2	6,18	6,18	2,16
13	980	36	40	10,9	0,63	9,55	0,87	5,4	23,4	19,7	6,28	6,28	2,07

*при толщине $\delta = 1$ мкм.

диффундируют через слой оксида в С-слой. Следовательно, для линейного периода процесса ОКТК $\frac{dn_{\text{O}}}{dt} = 0,57 \cdot K_{\text{л}}$. Учитывая это обстоятельство, а так же принимая во внимание, что вблизи точки бифуркации на границе раздела “К-слой – оксид” величина $C_{\text{O/к}}$ практически равна нулю так, как там, как показано выше, имеется в наличии некоторое количество свободных атомов титана, используя формулы (7) и (10), можно получить выражение для вычисления коэффициента диффузии кислорода в слое ОКТК-рутила:

$$D_{\text{O/р}} = 0,163 \cdot \frac{K_{\text{л}} \cdot X_{\text{O}}}{C_{\text{O/в}} \cdot S^2}. \quad (11)$$

Значения параметров $D_{\text{Ti/р}}$, V_0 и $D_{\text{O/р}}$, рассчитанные по формулам (9) и (11) приведены в табл. 1. На рис. 5–7 по данным таблицы построены температурные зависимости коэффициентов диффузии титана в ОКТК-рутиле и в К-слое и кислорода в ОКТК-рутиле.

Из графиков видно, что все три зависимости в координатах $\ln D - 1/T$ вполне удовлетворительно аппроксимируются прямыми линиями. Это означает, что в исследованном диапазоне температур, они могут быть описаны уравнениями Аррениуса с постоянными значениями факторов диффузии D_0 и энергий активации U .

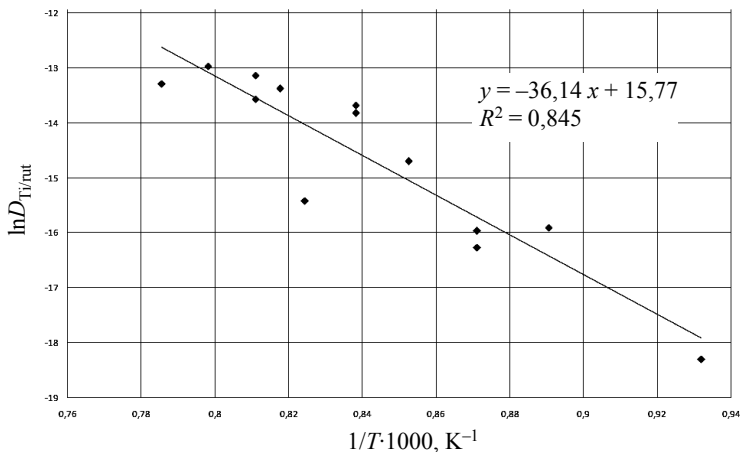


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента диффузии титана в ОКТК-рутиле.

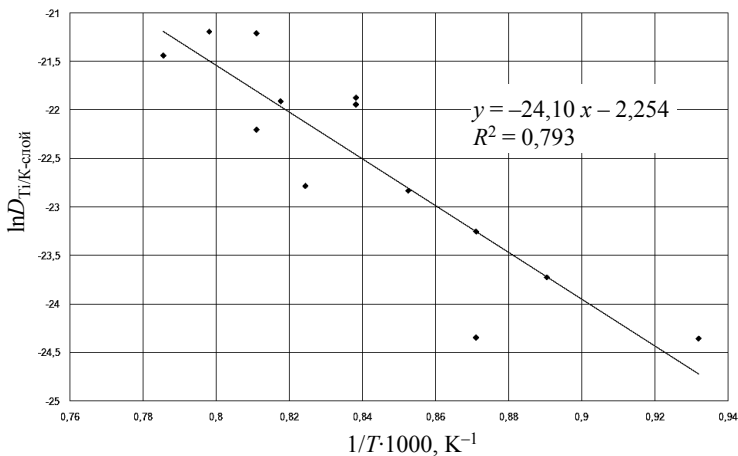


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента диффузии титана в К-слое.

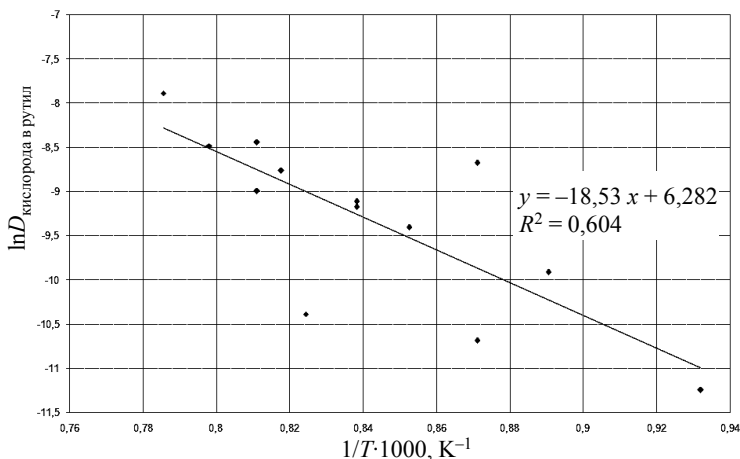


Рис. 7. Температурная зависимость коэффициента диффузии кислорода в ОКТК-рутиле.

Значения коэффициентов диффузии $D_{\text{Ti/рут}}$ и $D_{\text{Ti/K-слой}}$, приведенные в табл. 1, при одной температуре отличаются в среднем на три порядка. Это указывает на то, что на начальном этапе ОКТК скорость процесса определяется скоростью диффузии атомов титана через К-слой. При этом относительно высокие показатели коэффициентов диффузии кислорода в ОКТК-рутиле

говорят о том, что кислород легче, чем титан проникает через слой рутила и поэтому диффузия кислорода не может определять скорость всего процесса ОКТК. Это также подтверждает предположение о диффузии молекулярного кислорода через материал с открытой пористостью, поскольку для монолитного рутила резко обратная зависимость — коэффициент диффузии атомов кислорода через рутил на несколько порядков меньше, чем для титана.

По ходу процесса растет слой ОКТК-рутила (рис. 8), и как следствие, уменьшается его диффузионная проводимость. При этом, вблизи точки бифуркации значения диффузионной проводимости ОКТК-рутила и К-слоя сопоставимы в пределах одного порядка (табл. 1). График зависимости диффузионной проводимости ОКТК-рутила приведен на рис. 9. Таким образом, вблизи точки бифуркации сопротивление диффузии атомов титана рутилом становится сопоставимым с сопротивлением К-слоя. Это, в свою очередь, приводит к накоплению атомов титана в С-слое. В результате этого происходят процессы, которые приводят к скачкообразному изменению скорости процесса практически от нулевой до $K_{л}$.

Как можно видеть из графика рис. 1, скорость поглощения кислорода преформой в точке бифуркации скачком возрастает почти от нуля до $K_{л}$. Это

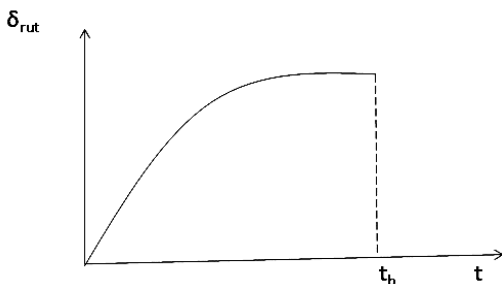


Рис. 8. Зависимость толщины рутила от времени на экспоненциальной стадии ОКТК.

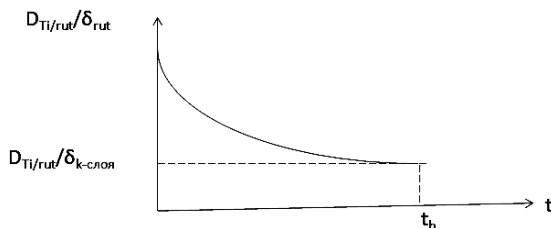


Рис. 9. Значение диффузионной проводимости ОКТК-рутила на экспоненциальной стадии ОКТК.

может быть объяснено тем, что при подходе к точке бифуркации происходит изменение диффузионной проводимости К-слоя за счет, например, уменьшения его толщины или концентрации в нем кислорода из-за накопления на внешней его поверхности свободных атомов титана. В результате стационарная скорость окисления $K_{\text{л}}$ оказывается в 2 раза меньше начальной скорости экспоненциального периода V_0 .

3. Окисление титана с поверхности

На рис.10 схематично представлено движения атомов титана в процессе ОКТК.

Обмеры преформ после окисления, а так же масштабы окисления (порядка 7 – 100% окисленного металла на экспоненциальной стадии) показывают, что наряду с процессом окисления внутренних, высокоэнергетических атомов титана так же проходит процесс окисления атомов титана, диффундирующих непосредственно с поверхности титана, находящейся под К-слоем. Согласно описанной выше модели, атомы титана диффундируют из приповерхностного с К-слоем слоя титана, где концентрация атомов титана может быть обозначена через его плотность (ρ_{Ti}), и далее через ОКТК-рутил на его поверхность. При этом происходит движение К-слоя вглубь образца. На такой характер движения атомов титана в частности указывает морфология рутила, образующегося на поверхности К-слоя. Так, образование рутила происходит в виде мелких кристалликов, растущих по мере протекания процесса окисления. Рост данных кристаллов возможен при наличии атомов титана, диффундирующих через К-слой и встраивающихся в структуру маленьких кристаллов, что и приводит к их росту.

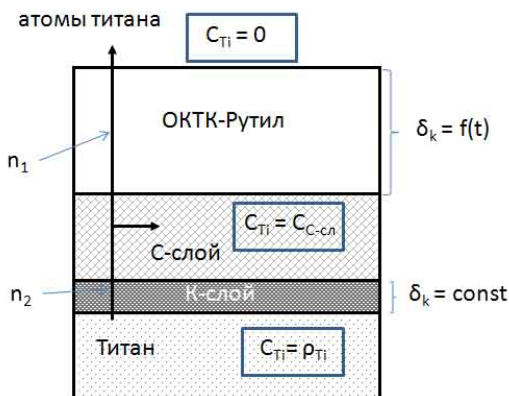


Рис. 10. Движение атомов титана.

Для нахождения математического решения данного процесса необходимо достаточно точно описать предложенную модель. При этом решать мы ее будем для случая плоскопараллельной пластины, поскольку данная геометрия окисляемой преформы позволяет существенно упростить математические выкладки. Во-первых, у нас осуществляется процесс диффузии атомов титана через К-слой в С-слой. В С-слое происходит окисление некоторого количества продиффундировавших атомов титана, а остальные атомы, в силу стерических ограничений, не могут быть окислены в С-слое, что приводит к тому, что они диффундируют на поверхность керамики через ОКТК-рутил, вследствие наличия градиента концентраций, так как на поверхности все атомы титана окисляются до рутила. При этом скорость окисления больше скорости диффузии. Как показывают экспериментальные данные, толщина К-слоя в процессе окисления титана на экспоненциальной стадии в первом приближении может быть принята постоянной (порядка 1 мкм). Таким образом, диффузия атомов титана через К-слой может быть описана через первое уравнение Фика следующим образом:

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dn_2}{dt} = \frac{D_k}{\delta_k} \cdot (\rho_{Ti} - C_{C-сл}), \quad (12)$$

где S — площадь поверхности, через которую осуществляется диффузия, n_2 — количество атомов титана, продиффундировавших через К-слой, D_k — коэффициент диффузии атомов титана через К-слой, δ_k — толщина К-слоя, ρ_{Ti} — плотность титана, которая равна концентрации атомов титана под К-слоем, $C_{C-сл}$ — концентрация атомов титана в С-слое.

Как отмечалось выше, часть титана из-за стерических затруднений не может быть окислена в С-слое, что и приводит к их диффузии через ОКТК-рутил на поверхность керамики. Диффузия атомов титана через ОКТК-рутил описывается уравнением

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dn_1}{dt} = \frac{D_p}{\delta_p} \cdot (C_{C-сл}), \quad (13)$$

где n_1 — количество атомов титана, продиффундировавших через ОКТК-рутил на поверхность керамики, D_p — коэффициент диффузии атомов титана через ОКТК-рутил, δ_p — толщина ОКТК-рутила.

Следует отметить, что в отличие от К-слоя, толщина ОКТК-рутила изменяется — она растет по мере протекания процесса окисления. За счет постоянной величины диффузионной проводимости К-слоя и уменьшающейся диф-

фузионной проводимости ОКТК-рутила, вследствие увеличения толщины образующегося оксида, (схематично это показано на рис. 9) происходит постепенное накопление атомов титана в С-слое.

За счет разности потоков атомов титана через рутил и К-слой происходит накопление атомов титана в С-слое. При этом окисление происходит как на поверхности “керамика – воздух”, так и в С-слое. Суммарное количество окисленных атомов титана равно $2,32n_1$, так как за счет ушедших через керамику атомов титана освобождается место в С-слое, куда и может попасть кислород, по-видимому, в виде молекул O_2 из-за наличия сквозных пор в керамике. А так как отношение молярных объемов рутила и титана по Пиллингу и Бедуорту равно 1,76, то на один ушедший атом титана может окислиться от Ti^0 до Ti^{IV} 1,32 атома титана в С-слое. Таким образом, концентрацию накапливающихся атомов титана в С-слое можно выразить следующим образом:

$$C_{C-сл} = (n_2 - 2,32n_1) \cdot \frac{1}{V_C}, \quad (14)$$

где V_C — объем С-слоя.

В процессе окисления титана на экспоненциальной стадии толщина С-слоя растет с течением времени по линейному закону. Поэтому величину V_C можно представить в виде $V_C = Kt$, введя некоторую константу K , значение которой можно найти из эксперимента.

Величина δ_p , которая так же зависит от времени, может быть описана следующим уравнением:

$$\delta_p = 2,32n_1 \cdot \frac{5}{3} \cdot \frac{1}{\rho_p S}, \quad (15)$$

где ρ_p — значение плотности ОКТК-рутила, S — площадь поверхности образующегося ОКТК-рутила, которая для плоскопараллельной пластины равна

площади поверхности, через которую диффундируют атомы титана, $\frac{5}{3}$ — коэффициент пересчета массы образующегося рутила через массу окисленного титана согласно уравнению: $Ti + O_2 \rightarrow TiO_2$.

Таким образом, мы предложили модель окисления титана с поверхности в процессе ОКТК. Она описывается 4-мя уравнениями (12)-(15) с четырьмя неизвестными — n_1 , n_2 , $C_{C-слоя}$ и δ_p . Решение данной системы дифференциальных уравнений является достаточно сложной задачей и решить ее

однозначно не получится. Поэтому попробуем решить данную систему в три шага – от самого простого к самому сложному. Постепенно, на каждом шаге, мы будем усложнять систему, добавляя отдельные процессы, приближая решение к истинному.

На первом шаге мы не будем рассматривать диффузию атомов титана через К-слой, а, следовательно, и накопление атомов титана в С-слое. В этом случае наша система уравнений сведется к двум уравнениям — (13) и (15) — с двумя неизвестными — n_1 и δ_p . При этом в уравнении (13) вместо концентрации С-слоя следует поставить плотность титана. Тогда система будет состоять из ур-я (15) и

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dn_1}{dt} = \frac{D_p}{\delta_p} \cdot (\rho_{Ti}), \quad (16)$$

а ее решение имеет вид

$$n_1 = \sqrt{\frac{3}{5,8} \cdot D_p \rho_p S^2 \rho_{Ti} \cdot \sqrt{t}}. \quad (17)$$

Таким образом, количество окисленного на экспоненциальной стадии металла n равно:

$$n = 2,32 \cdot S \sqrt{\frac{3}{5,8} \cdot D_p \rho_p \rho_{Ti} \cdot \sqrt{t}}. \quad (18)$$

Мы получили параболическую зависимость количества окисленного на экспоненциальной стадии металла от времени.

При этом количество окисленного металла положительно зависит от коэффициента диффузии атомов титана через рутил, площадь поверхности образца и плотности титана, что не противоречит здравому смыслу. Положительная зависимость от плотности рутила может быть объяснена характером диффузии титана через рутил. Диффузия титана протекает в виде ионов по границам зерен рутила, поэтому, возможно, более плотная структура рутила, без пор, увеличивает площадь поверхности, через которую протекает диффузия, тем самым способствуя транспорту титана на поверхность раздела “оксид – воздух”.

На следующем шаге учитывается диффузию атомов титана через К-слой, так как количество накапливающихся атомов титана в С-слое мало по сравнению

с количеством окисленных атомов можно принять, что $n_2 \approx 2,32n_1$, а разность этих величин равна нулю. Тогда система (12), (13), (15) дополняется соотношением

$$n_2 = 2,32n_1. \quad (19)$$

Решение данной системы записывается в виде:

$$n_1 = -\frac{D_p \cdot \rho_p \cdot S \cdot 3 \cdot \delta_k}{5D_k} \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{5D_k^2 \rho_{Ti} t}{D_p \rho_p \delta_k^2 \cdot 3,48}} - 1 \right). \quad (20)$$

Из уравнения (20), домножив его на множитель 2,32, получаем соотношение для количества окисленного на экспоненциальной стадии титана с учетом диффузии атомов титана через К-слой:

$$n_1 = -\frac{2,32 \cdot D_p \cdot \rho_p \cdot S \cdot 3 \cdot \delta_k}{5D_k} \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{5D_k^2 \rho_{Ti} t}{D_p \rho_p \delta_k^2 \cdot 3,48}} - 1 \right), \quad (21)$$

которое можно упростить, оценив величины слагаемых и отбросив малые члены. Для начала оценим величину следующего слагаемого:

$$\begin{aligned} \frac{5D_k^2 \rho_{Ti} t}{D_p \rho_p \delta_k^2 \cdot 3,48} &= \left(\frac{D_k}{\delta_k} \right)^2 \cdot \frac{5\rho_{Ti}}{D_p \rho_p \cdot 3,48} \cdot t \\ &\sim (10^{-6})^2 \cdot \frac{5 \cdot 4,45}{10^{-7} \cdot 3,5 \cdot 3,48} \cdot t = 1,83 \cdot 10^{-5} \cdot t. \end{aligned} \quad (22)$$

При $t = 1$ суток выражение (22) равно:

$$1,83 \cdot 10^{-5} \cdot t = 1,58.$$

Таким образом, при $t \gg 0$ единицей под знаком корня в уравнении (21) можно пренебречь по сравнению с выражением (22). Извлекая корень из получаемого выражения, и пренебрегая второй единицей, при еще больших значениях t , получаем следующее выражение:

$$n = 2,32 \cdot S \cdot \sqrt{\frac{3}{5,8}} \cdot D_p \rho_p \rho_{Ti} \cdot \sqrt{t}. \quad (23)$$

Видно, что мы получили уравнение идентичное уравнению (18). Из этого можно сделать вывод, что диффузия титана через К-слой вносит свой вклад при малых значениях величины времени t , а при временах $t \gg 0$, при толщине керамики более 1 мм, весь процесс определяется диффузией атомов титана через слой монокристаллического ОКТК-рутила.

На третьем шаге решения системы уравнений мы внесем дополнительное условие в виде накопления атомов титана в С-слое $n_2 \geq n_1$.

В этом случае мы получаем полностью исходную систему 4-х уравнений — (12) – (15) — с четырьмя неизвестными — n_1 , n_2 , $C_{\text{С-слоя}}$ и δ_p .

Решить данную систему возможно только при условии $\tau \gg 0$. Тогда решение можно записать в виде:

$$n_1 = S \cdot \sqrt{\frac{3}{5,8} \cdot D_p \rho_p \rho_{\text{Ti}}} \cdot \sqrt{\frac{SD_k}{\delta_k k + SD_k}} \cdot \sqrt{t}. \quad (24)$$

Из уравнения (24), домножив его на множитель 2,32, получаем уравнение для количества окисленного на экспоненциальной стадии титана с учетом диффузии атомов титана через К-слой и накопления их в С-слое:

$$n = 2,32 \cdot S \cdot \sqrt{\frac{3}{5,8} \cdot D_p \rho_p \rho_{\text{Ti}}} \cdot \sqrt{\frac{SD_k}{\delta_k k + SD_k}} \cdot \sqrt{t}. \quad (25)$$

Таким образом, нами получено уравнение, описывающее окисление титана с поверхности в процессах ОКТК, учитывающее не только диффузию атомов титана через К-слой, но и накопление их в С-слое за счет разности потоков атомов титана через К-слой и суммарного потока атомов титана через ОКТК-рутил и атомов кислорода через ОКТК-рутил. При этом следует напомнить, что полученное уравнение справедливо только при $t \gg 0$.

4. Выводы

1. На основании теоретического анализа полученных ранее экспериментальных данных предложено математическое описание механизма экспоненциальной стадии высокотемпературного окисления титана в процессах ОКТК, которое основывается на модели квазистационарной диффузии междуузельных атомов титана из тела металлической преформы и объясняет влияние толщины последней на толщину керамического слоя, образующегося на экспоненциальном участке.

2. Составлены аналитические соотношения, позволяющие рассчитывать коэффициенты диффузии титана и кислорода через слой рутила, образующегося

в процессе ОКТК. На основе результатов кинетических экспериментов выведены температурные зависимости коэффициентов диффузии титана и кислорода в ОКТК-рутиле. Установлено, что эти зависимости, в пределах точности экспериментов, описываются уравнением Аррениуса. Рассчитанные нами значения величин факторов диффузии D_0 и энергий активации U позволяют предположить, что процессы ОКТК обусловлены встречной диффузией атомов титана и кислорода через массив образующегося диоксида титана.

3. Показано, что диффузионные проводимости атомов титана через ОКТК-рутил и К-слой вблизи точки бифуркации сопоставимы. Результатом этого является накапливание атомов титана на поверхности К-слоя, что может являться причиной скачкообразного изменения скорости процесса.

4. Доказано, что окисление массивных образцов титана с поверхности в процессах ОКТК описывается параболическим законом. Диффузия атомов титана через К-слой влияет на кинетику протекания процесса на начальном этапе. При больших значениях времени кинетика процесса определяется диффузией атомов титана через образовавшийся слой ОКТК-рутила. Однако, поскольку первый участок кинетики ОКТК описывается экспонентой, то следует заключить, что вклад окисления только с поверхности, подчиняющийся параболическому закону, незначителен по сравнению с окислением из объема.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Солнцев К.А., Шашкеев К.А., Стецовский А.П. Механизм окисления титана на экспоненциальной стадии процесса окислительного конструирования тонкостенной керамики. Доклады Академии наук, 2008, т. 422, № 5, с. 267 – 270.
2. Солнцев К. А., Шашкеев К.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики. 70 лет В сб.: ИМЕТ им А.А.Байкова РАН. Ред. К.А.Солнцева. М.: Интерконтакт Наука, 2008, с. 468 – 490.
3. Шевцов С.В., Стецовский А.П., Шашкеев К.А., Zufman В.Ю., Аладьев Н.А., Шворнева Л.И., Солнцев К.А. Закономерности формирования структуры С-слоя, образующегося при синтезе рутила в процессах высокотемпературного окисления массивных титановых преформ. Перспективные материалы, 2010, № 1, с. 5 – 9.
4. Солнцев К.А., Шевцов С.В., Стецовский А.П., Шашкеев К.А. Явление бифуркации в процессах окислительного конструирования тонкостенной керамики при высокотемпературном окислении массивных титановых преформ. Неорганические материалы, 2010, т. 46, № 2, с. 217 – 222.

5. Шашкеев К.А. Механизм окисления трехмерных преформ титана на экспоненциальной стадии процесса ОКТК. Материалы V Российской ежегодной конф. молодых научных сотрудников и аспирантов. Ред. Ю.В.Цветков. Перспективные материалы, Специальный выпуск, ноябрь 2008, с.376–379.
6. Шашкеев К.А. Расчет коэффициентов диффузии атомов титана и кислорода через ОКТК рутил. Материалы VI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. 17–19 ноября 2009 г., Москва. Ред. Ю.В.Цветков. М.: Интерконтакт Наука, 2009, с.478–479.

Подписано к печати 24.08.2010 г. Формат бумаги А5.Заказ №19-2010.
Тираж 120 экз. Объем. 1 п.л. Отпечатано ООО “Интерконтакт Наука”:
119991 Москва, Ленинский пр.49,
тел./факс: (499)135-45-40. E-mail:pm@imet.ac.ru