

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ СИСТЕМЫ Ti-Al

Оноприенко О.О.

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, 30
E-mail: ifvt_abit@mail.ru

Введение

Перспективным применением спеченных порошковых сплавов титан-алюминий является использование их в качестве мишеней (катодов) в технологиях нанесения ионно-плазменных покрытий. Однако порошковые катоды титан-алюминий до настоящего времени не нашли широкого применения по причине отсутствия достаточно простой, доступной и высокопроизводительной технологии производства катодов с однородной структурой и приемлемой пористостью. Известны попытки уменьшить пористость порошковых катодов титан-алюминий спеканием под давлением или в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с приложением давления. Эти способы характеризуются низкой производительностью и высокой стоимостью готовых изделий. Применение спекания порошковых смесей Ti-TiAl₃ позволяет одновременно достичь приемлемых характеристик пористости спеченных катодов и себестоимости их изготовления в условиях опытно-промышленного производства [1].

Однако для целенаправленного выбора технологических режимов спекания (с получением минимальной пористости) необходимо теоретическое и экспериментальное исследование закономерностей формирования структуры, фазового состава и физико-механических свойств материала при спекании. Моделирование процесса даже в простейшем приближении позволяет понять многие закономерности на качественном уровне.

С целью исследования режимов синтеза катодов предложена и исследована математическая модель технологического процесса спекания, учитывающая кинетические и тепловые явления и описанная ниже.

Математическая формулировка задачи

Рассмотрим прессовку порошков Ti-TiAl₃ в виде параллелепипеда с размерами l_1, l_2, l_3 . Поле температуры в образце можно найти из совместного решения задач теплопроводности и химической кинетики [2]. Будем считать, что нагрев тела осуществляется излучением при регулируемом изменении температуры стенок вакуумной печи. Зная характерное время химических превращений, можно оценить толщину прогретого слоя по формуле

$$L_* = \sqrt{kt_*},$$

где k – коэффициент температуропроводности образца, $k = \lambda/(c\rho)$; t_* – характерное время химических реакций. Для нашего образца $k = 0.266 \text{ см}^2/\text{с}$ и $t_* = 3000 \text{ с}$, тогда $L_* = 28.2 \text{ см}$ и

$V = L^3 = 21952 \text{ см}^3$, что во много раз превышает объем образца. Таким образом, мы можем пренебречь распределением температуры в образце и проинтегрировать уравнение теплопроводности по объему с учетом граничных условий [2]. В результате получим

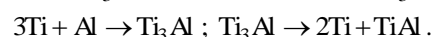
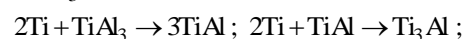
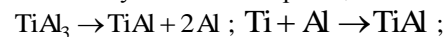
$$Vc\rho \frac{dT}{dt} = -\varepsilon\sigma(T^4 - T_e^4)S_n + \sum_i \omega_i$$

где S_n – площадь всей поверхности образца, V – его объем, ω_i – тепловыделения в химических реакциях, σ – постоянная Стефана-Больцмана; ε – степень черноты. Температура стенок вакуумной камеры T_e – меняется по заданному закону:

$$T_e = \begin{cases} \nu_1 t + T_0, & T \leq T_{c1} \\ \nu_2 t + T_0, & T_{c1} < T \leq T_{c2} \\ T_{c2}, & T_{c2} < T \end{cases}$$

где ν_1, ν_2 – скорости нагрева, известные из эксперимента; t_* – время нагрева; T_0 – начальная температура; T_{c1}, T_{c2} – заданные температуры спекания.

В соответствии с диаграммой состояния системы Ti-Al [3], в области атомных концентраций, интересных с практической точки зрения, можем записать систему химических реакций:



Введем обозначения для мольных концентраций реагентов и продуктов реакции, участвующих в превращениях: $y_1 = [\text{TiAl}_3]$; $y_2 = [\text{Ti}]$, $y_3 = [\text{Al}]$, $y_4 = [\text{TiAl}]$, $y_5 = [\text{Ti}_3\text{Al}]$.

Формально-кинетические уравнения записываются с учетом того, что химические реакции тормозятся слоем продукта $y = y_4 + y_5$. В макрокинетике для реакций такого типа (гетерогенных реакций) вводятся специальные параметры торможения (m_i, n_i). Кинетические функции для химических реакций будут иметь вид [4]:

$$\phi_i = k_i \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \exp(-m_i y) y^{-n_i}, \quad i = 1, \dots, 6$$

где k_i – константы скорости реакций; R – универсальная газовая постоянная; E_{ai} – энергии активации реакций.

На основе закона действующих масс записываем систему кинетических уравнений. Так как число молей в реакциях не сохраняется, для пяти веществ имеем пять уравнений

$$\frac{dy_k}{dt} = \sum_i v_{ki} \Phi_k, \quad \Phi(T, y) = k_0 e^{-E_a/RT} \prod_i y_i^{v_i} e^{-mn} \eta^{-n}$$

Система уравнений дополняется условиями в начальный момент времени:

$$t = 0: T = T_0, y_i = y_{i0}, i = 1..5.$$

Оценка параметров

Математическая модель содержит большое количество численные параметров, которые можно оценить по известным термодинамическим формулам [5], подставляя известные справочные данные. Рассчитанные формально-кинетические параметры реакции представлены в таблице 1.

Таблица 1. Формально-кинетические параметры реакций

	I	II	III	IV	V	VI
$\Delta S_i,$ Дж/ (моль·К)	57	30	31	62	92	62
$k_i \cdot 10^{16}$ 1/с	1,2	0,02	0,01	1,9	70,0	0,03
$E_{a,i} \cdot 10^5$ Дж/моль	2,3	2,6	2,4	2,1	2,9	5,4
$Q_i,$ кДж/см ³	,4	–	4,	–	1	0

В расчетах принято: температура окружающей среды $T_0=270^\circ\text{C}$; степень черноты $\varepsilon=0.8$; размеры образца – $l_1=5$ см, $l_2=5$ см, $l_3=5$ см; скорости нагрева образца – $v_1=5$ град/мин, $v_2=5 \div 10$ град/мин. Эволюция пористости во времени в модели не анализировалось.

Численное решение

Задача решалась численно с использованием метода Рунге-Кутты-Мерсона для тепловой части задачи и неявного метода Эйлера для кинетической части [6]. Результатом численного исследования являются фазовый и элементный состав спеченного образца; зависимости концентраций элементов и фаз от времени при различных параметрах модели, отвечающих за технологические условия.

На рисунке 1 в качестве примера приводится зависимость температуры (а) и мольных концентраций фаз Al, TiAl и Ti₃Al (б-г) от времени при изменении скорости нагрева v_2 . Остальные параметры модели приняты постоянными: $y_1[\text{TiAl}_3]=0.3$ моль/см³; $y_2[\text{Ti}]=0.7$ моль/см³; $v_1=5$ град/мин. Выбранным начальным концентрациям соответствуют массовые доли $[\text{TiAl}_3]=0.54$ и $[\text{Ti}]=0.46$ в исходном составе. Замечено, что увеличение скорости нагрева v_2

приводит к уменьшению времени химических превращений в прессовке (рис. 1, (а) – (г), кривые 1-4), что, в свою очередь, приводит к незначительному увеличению концентрации фазы TiAl (рис. 1, в, кривые 1 и 4) и уменьшению концентрации фазы Ti₃Al (рис. 1, г, кривые 1 и 4) в образце.

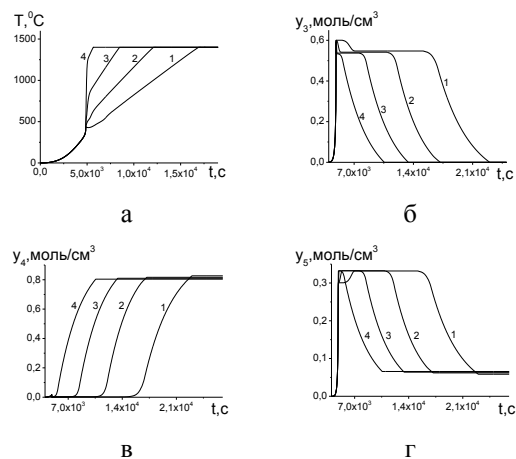


Рис. 1. Изменение температуры образца (а) и концентраций фаз Al (б), TiAl (в) и Ti₃Al (г) во времени при изменении скорости нагрева: 1.– $v_2=5$ град/мин; 2.– $v_2=7$ град/мин; 3. – $v_2=10$ град/мин; $T_{c2}=1400^\circ\text{C}$

Заключение

В работе сформулирована модель процесса спекания порошкового катода Ti-TiAl₃, учитывающая кинетические и тепловые явления. Показано, что изменение температуры спекания, скорости нагрева и начального фазового состава приводят к изменению конечного химического состава образца и изменению времени процесса.

Литература

1. Прибытков Г.А., Андреева И.А., Коржова В.В. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – Т.4. – №2. – С. 128–133
2. Сорокова С.Н., Князева А.Г. // Известия ТПУ. – 2009. – Т. 314. – № 2. – С. 96-101
3. Mishin Y., Herzig Chr. // Acta mater. 48 (2000). P.589-623
4. Мержанов А.Г. Теория безгазового горения. Препринт ОИХФ, Черноголовка, 1980.–25С.
5. Сорокова С.Н., Князева А.Г. // Физическая мезомеханика. 2005. Т. 8. № 5. С. 37-40.
6. Оноприенко О.О., Сорокова С.Н. // В сборнике: Высокие технологии в современной науке и технике. Сборник научных трудов в 2-х томах. Национальный исследовательский Томский политехнический университет; Редакторы: Лопатин В.В., Яковлев А.Н. Томск, 2013. С. 413-417