

Построение математической модели окисления с поверхности массивных титановых преформ в процессах окислительного конструирования тонкостенной керамики

К. А. Шашкеев, Д. Н. Виноградов, К. А. Солнцев

Предложена модель окисления массивных образцов титана с поверхности без учета влияния объема. В результате поэтапного решения построенной задачи показано, что окисление массивных образцов титана с поверхности в процессах окислительного конструирования тонкостенной керамики (ОКТК) описывается параболическим законом. Диффузия титана через К-слой влияет на кинетику протекания процесса на начальном этапе. При больших значениях времени кинетика процесса определяется диффузией титана через образовавшийся слой ОКТК-рутила. При этом первый участок кинетики ОКТК описывается экспонентой, следовательно вклад окисления только с поверхности, подчиняющийся параболическому закону, незначителен по сравнению с окислением из объема.

Ключевые слова: математическое моделирование, окислительное конструирование, титан, диоксид титана.

In this paper we propose a model of oxidation of a bulk samples of the titanium surface without the influence of the volume. As a result, the phase solutions of the model has shown that the oxidation of a bulk samples from the surface of titanium in the processes described by a parabolic law OCTC. The diffusion of the titanium through the K-layer have affect on the kinetics of the process at an early stage. For the large values of the time determined by the diffusion kinetics of the titanium in the resulting layer OCTC-rutile. In this first part of the kinetics of OCTC described by an exponential, hence the contribution from the surface oxidation only obeying the parabolic law, is insignificant compared to the oxidation of the volume, the mechanism of which was uncovered in previous studies

Keywords: mathematic modeling, oxidative construction, titanium, titanium dioxide.

Введение

Некоторое время назад был предложен новый подход к получению керамических материалов ОКТК [1 – 5]. С помощью ОКТК окисляли тонкостенные металлические преформы для получения тонкостенных керамических образцов. Для исследования физико-химических свойств получаемых керамических материалов необходимы образцы керамики толщиной несколько миллиметров. В процессе исследования окисления массивных титановых образцов были выявлены некоторые особенности окисления, которые нельзя было объяснить в рамках существующих представлений о высокотемпера-

турном окислении металлов. Данные особенности были объяснены в рамках модели квазистационарной диффузии междоузельных атомов титана из объема металлической преформы на ее поверхность [1]. На основе данной модели было предложено физико-химическое обоснование протекающих процессов. Однако ряд экспериментальных данных показывает, что наряду с процессом выхода на поверхность и последующего окисления внутренних, высокоэнергетических атомов титана так же проходит процесс окисления атомов титана, диффундирующих непосредственно с поверхности титана, находящейся под К-слоем, представляющим собой твердый раствор кислорода и азота в титане.

Цель данной работы — построение математической модели окисления массивных образцов титана без учета влияния объема.

Общая постановка задачи

Ранее было показано [1 – 5], что образующий в процессе ОКТК пористый слой ОКТК-рутила, структурированный по определенному направлению, не является сколько-нибудь серьезным препятствием для диффузии кислорода. Тем самым была обоснована модель окисления титана в процессе ОКТК, когда весь процесс определяется выходом титана из тела преформы через К-слой (твердый раствор кислорода и азота в титане) в С-слой, в охлажденном состоянии представляющий собой рыхлый оксид титана IV в модификации рутил, и далее через ОКТК-рутил на поверхность раздела “оксид – воздух”. Схематичное изображение движения титана представлено на рис. 1.

Однако, обмеры преформ после окисления, масштабы окисления (порядка 7 – 100% окисленного металла на экспоненциальной стадии), а также наличие этапов на первом участке кинетической кривой, на которых кинетика окисления отклоняется от экспоненты, показывают, что наряду с процессом выхода атомов металла на внешнюю поверхность образца с окислением последних кислородом воздуха также происходит процесс окисления атомов титана, находящихся на поверхности раздела “металл – газодиффузионный слой в металле”, сопровождающийся ростом рутила на его внутренней границе. На данном этапе работы предложена модель окисления титана с поверхности, которая не учитывает подпитку реакции атомами титана, поступающими из объема. Данное окисление протекает наряду с окислением внут-

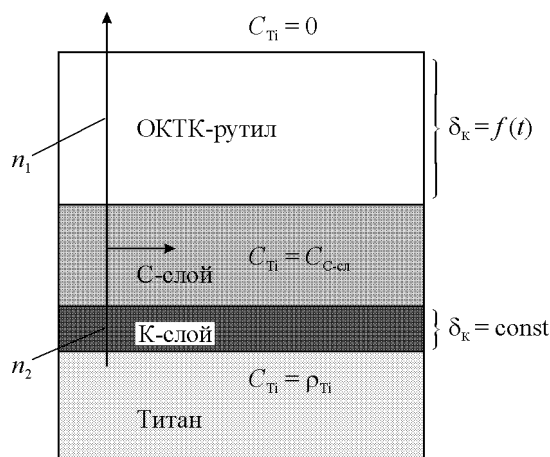


Рис. 1. Движение титана в процессе ОКТК.

ренних атомов титана на экспоненциальной стадии. Следует отметить, что в приведенных ниже расчетах концентрация (С) определяется в единицах массы на единицу объема. Используемая величина связана с общепринятой величиной концентрации вещества через молярную массу титана M и число Авогадро N_A . Данное выражение концентрации используется в работе для краткости и наглядности представленных ниже вычислений.

Согласно предложенной модели, атомы титана диффундируют с поверхности титана, находящейся под К-слоем, где концентрация Ti 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 титана в частности указывает морфология рутила [6], образующегося на поверхности К-слоя. Так, образование рутила происходит в виде мелких кристаллитов, растущих по мере протекания процесса окисления. Рост данных кристаллов возможен при наличии титана, диффундирующих через К-слой и встраивающихся во вновь растущую структуру, состоящую из малых кристаллитов, что и приводит к их росту.

Для нахождения аналитического решения данной модели необходимо достаточно точно описать происходящие процессы. При этом задача будет решаться для изотермического режима и для случая плоскопараллельной пластины, поскольку данная геометрия окисляемой преформы позволяет существенно упростить математические выкладки. Во-первых, осуществляется процесс диффузии титана через К-слой в С-слой. В С-слое происходит окисление некоторого количества продиффундировавшего титана, а остальной титан, в силу стерических ограничений, не может быть окислен в С-слое, что приводит к тому, что он диффундирует на поверхность керамики через ОКТК-рутил, вследствие наличия градиента концентраций, так как на поверхности весь титан окисляется до рутила. При этом скорость окисления титана на обеих границах фаз больше скорости диффузии. Как показывают экспериментальные данные, толщина К-слоя в процессе окисления титана на экспоненциальной стадии в первом приближении может быть принята постоянной (~ 1 мкм) [7]. Таким образом, диффузия титана через К-слой может быть описана через первое уравнение Фика следующим образом:

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

где S — площадь поверхности, через которую осуществляется диффузия, n_2 — количество атомов

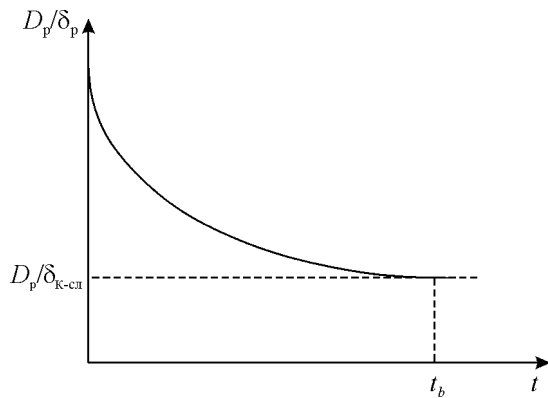


Рис. 2. Изменение диффузионных проводимостей ОКТК-рутила и К-слоя.

титана, продиффундировавших через К-слой, D_K — коэффициент диффузии титана через К-слой, δ_K — толщина К-слоя, ρ_{Ti} — плотность титана, которая равна концентрации титана под К-слоем, $C_{C-сл}$ — концентрация титана в С-слое.

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

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dn_1}{dt} = \frac{D_p}{\delta_p} \cdot C_{C-сл}, \quad (2)$$

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

Следует отметить, что в отличие от К-слоя, толщина ОКТК-рутила изменяется — растет по мере протекания процесса окисления. За счет постоянной величины диффузионной проводимости К-слоя и уменьшающейся диффузионной проводимости ОКТК-рутила, вследствие увеличения толщины образующегося оксида, (схематично это показано на рис. 2) происходит постепенное накопление титана в С-слое.

Совпадение этих величин в точке перехода показано расчетами [2]. За счет разности потоков титана через рутил и К-слой происходит накопление титана в С-слое. При этом окисление происходит как на поверхности “керамика – воздух”, так и в С-слое. Суммарное количество окисленного титана равно $2,32n_1$, так как за счет ушедшего через керамику 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. Поскольку 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 атомов титана в С-слое, что в сумме и дает величину 2,32. Таким образом, концентрацию накапливающегося титана в С-слое можно выразить следующим образом:

$$C_{C-сл} = (n_2 - 2,32n_1) \cdot \frac{1}{V_C}, \quad (3)$$

где V_C — объем С-слоя.

Ранее в [6] было показано, что 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.

Толщина слоя рутила δ_p , которая так же зависит от времени, может быть описана следующим уравнением:

$$\delta_p = 2,32n_1 \cdot \frac{5}{3} \cdot \frac{1}{\rho_p S}, \quad (4)$$

где ρ_p — значение плотности ОКТК-рутила, S — площадь поверхности образующегося ОКТК-рутила, которая для плоскопараллельной пластины равна площади поверхности, через которую диффундирует титана, $\frac{5}{3}$ — коэффициент пересчета массы образующегося рутила через массу окисленного титана согласно уравнению: $Ti + O_2 \rightarrow TiO_2$.

Таким образом, в данной работе предложена модель окисления титана с поверхности в процессе ОКТК. Она описывается 4-мя уравнениями — (1) – (4), с четырьмя неизвестными — n_1 , n_2 , $C_{C-сл}$ и δ_p . Схема представленной модели показана на рис. 1. Решение предложенной модели, описываемой четырьмя соотношениями (1) – (4), является достаточно сложной задачей. Решение будет найдено в три шага — от самого простого к самому сложному. Постепенно, на каждом этапе, будет происходить усложнение системы путем добавления отдельных процессов.

Первый шаг решения задачи

На первом шаге будет рассматриваться диффузия титана через К-слой, а, следовательно, и накопление титана в С-слое. В этом случае система уравнений сведется к двум уравнениям (2) и (4) с двумя неизвестными — n_1 и δ_p . При этом в уравнении (2) вместо концентрации С-слоя следует поставить плотность титана. Тогда система будет состоять из уравнений (4) и

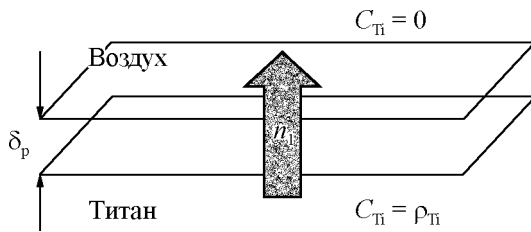


Рис. 3. Схема модели без учета диффузии титана через К-слой и накопления титана в С-слое.

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dn_1}{dt} = \frac{D_p}{\delta_p} \cdot \rho_{Ti} \quad (5)$$

Схема представленной системы приведена на рис. 3.

Решение данной системы при начальных условиях $[\tau = 0 - n_1 = 0]$ примет вид:

$$n_1 = \sqrt{\frac{3}{5,8} D_p \rho_p S^2 \rho_{Ti} \cdot \sqrt{t}} \quad (6)$$

Количество окисленного на экспоненциальной стадии металла n равно:

$$n = 2,32S \sqrt{\frac{3}{5,8} D_p \rho_p \rho_{Ti} \cdot \sqrt{t}} \quad (7)$$

Таким образом, получена параболическая зависимость количества окисленного на экспоненциальной стадии металла от времени.

При этом количество окисленного металла положительно зависит от коэффициента диффузии титана через рутил, площади 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 диффузии 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”.

Второй шаг решения задачи

На следующем шаге учитывается диффузия титана через рутил. Но ввиду того, что количество накапливающегося титана в С-слое мало по сравнению с количеством окисленного, можно принять, что n_2 примерно равно $2,32n_1$, а разность этих величин стремится к нулю. Тогда система (1), (2), (4) дополняется соотношением

$$n_2 = 2,32n_1 \quad (8)$$

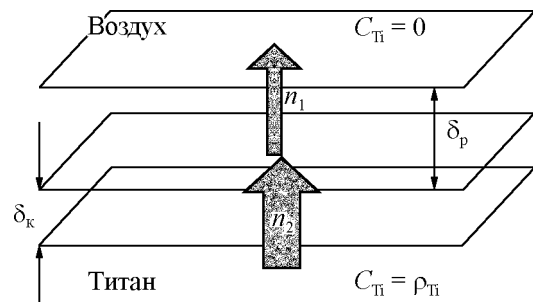


Рис. 4. Схема модели с учетом диффузии титана через К-слой без учета накопления титана в С-слое.

Схема представленной системы приведена на рис. 4.

После проведения некоторых преобразований, приняв начальные условия в виде $\tau = 0 - n_1 = 0$, получается следующее выражение:

$$\begin{aligned} n_1 \cdot \frac{D_p \rho_p S \cdot 3}{5} + n_1^2 \frac{D_K}{\delta_K \cdot 2} = \\ = S^2 \cdot \frac{D_p \rho_p \cdot 3}{5 \cdot 2,32} \cdot \frac{D_K}{\delta_K} \cdot \rho_{Ti} t. \end{aligned} \quad (9)$$

Решение данного квадратного уравнения с учетом соотношения $n = 2,32n_1$ имеет вид:

$$\begin{aligned} n = \frac{2,32 \cdot D_p \rho_p S \cdot 3 \delta_K}{5 D_K} \times \\ \times \left(\sqrt{1 + \frac{5 D_K^2 \rho_{Ti} t}{D_p \rho_p \delta_K^2 \cdot 3,48}} - 1 \right). \end{aligned} \quad (10)$$

Выражение (10) может быть упрощено, путем оценки величин слагаемых и отбрасывания малых членов. Для начала можно оценить величину следующего слагаемого:

$$\begin{aligned} \frac{5 D_K^2 \rho_{Ti} t}{D_p \rho_p \delta_K^2 \cdot 3,48} = \left(\frac{D_K}{\delta_K} \right)^2 \cdot \frac{5 \rho_{Ti}}{D_p \rho_p \cdot 3,48} \cdot t = \\ = (10^{-6})^2 \cdot \frac{5 \cdot 4,45}{10^{-7} \cdot 3,5 \cdot 3,48} \cdot t = 1,83 \cdot 10^{-5} \cdot t. \end{aligned} \quad (11)$$

При $t = 1$ сутки выражение (11) равно:

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

Таким образом, при $t \gg 0$ единицей под знаком корня в уравнении (10) можно пренебречь по сравнению с выражением (11). После извлечения корня из получаемого выражения, и пренебрежения второй единицей, при еще больших значениях t , получается следующее выражение:

$$n = 2,32S \cdot \sqrt{\frac{3}{5,8} \cdot D_p \rho_p \rho_{Ti}} \cdot \sqrt{t}. \quad (12)$$

Полученное выражение идентичное уравнению (7). Из этого можно сделать вывод, что диффузия титана через К-слой вносит свой вклад при малых значениях величины времени t , а при временах $t \gg 0$ весь процесс определяется диффузией титана через слой монолитного ОКТК-рутила.

Графики функций (7) и (10) приведены на рис. 5. Значения используемых параметров представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения параметров диффузионного процесса	
Плотность рутила, ρ_p , г/см ³	3,5
Площадь поверхности S , см ²	100
Толщина К-слоя, δ_K , см	$1 \cdot 10^{-4}$
Коэффициент диффузии титана через К-слой, D_K , см ² /с	$1 \cdot 10^{-10}$
Плотность титана, ρ_{Ti} , г/см ³	4,5
Константа, K , г/с	$4,6 \cdot 10^{-6}$ [6]

Как видно из представленных графиков (рис. 5, кривые 1 и 2), кинетика окисления с учетом влияния К-слоя запаздывает от кинетики без учета диффузии титана через К-слой. При этом основное запаздывание происходит на начальном этапе и разность определяется соотношением:

$$\Delta n = 2,32S \cdot \sqrt{\frac{3}{5,8} D_p \rho_p \rho_{Ti}} \cdot \sqrt{t} -$$

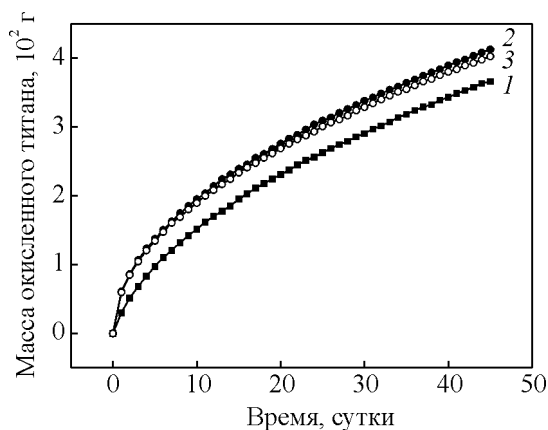


Рис. 5. Графики функций согласно уравнениям: 1 – (7), 2 – (10), 3 – (35), где уравнение (7) – соответствует модель окисления без учета диффузии титана через К-слой (1-й шаг решения задачи), (10) – с учетом диффузии титана через К-слой, но без учета С-слоя (2-й шаг решения задачи) и (35) – с учетом диффузии титана через К-слой и накоплением последнего в С-слое (3-й шаг решения задачи).

$$- \frac{2,32D_p \rho_p S \cdot 3\delta_K}{5D_K} \cdot \left[\sqrt{1 + \frac{5D_K^2 \rho_{Ti} t}{D_p \rho_p \delta_K^2 \cdot 3,48}} - 1 \right]. \quad (13)$$

Привести данное выражение к более простому виду не удастся, однако при $t \rightarrow \infty$ данное выражение стремится к нулю.

Большие значения количества окисленного металла (порядка сотен грамм) — говорят о том, что либо представленная модель не соответствует реальной картине окисления, другими словами, что нельзя исключать окисление внутренних атомов металла, либо используемые параметры не верны. Однако правильность представленных параметров была ранее подтверждена расчетами и сопоставлена с экспериментальными данными [1, 6, 7]. Таким образом, можно предположить, что окисление с поверхности не является основным процессом, а вносит свой вклад на отдельных этапах кинетической кривой.

Третий шаг решения задачи

На третьем этапе решения системы уравнений вносим дополнительное условие в виде накопления титана в С-слое, которое будет выражаться в неравенстве:

$$n_2 \geq n_1. \quad (14)$$

В этом случае получается полностью исходная система 4-х уравнений (1) – (4) с четырьмя неизвестными — $n_1, n_2, C_{C-сл}$ и δ_p .

Систему можно привести к следующему виду:

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{SD_K}{\delta_K} \cdot \left(\rho_{Ti} - \frac{n_2 - 2,32n_1}{Kt} \right), \quad (15)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{S^2 D_p \rho_p \cdot 3}{2,32n_1 \cdot 5} \cdot \left(\frac{n_2 - 2,32n_1}{Kt} \right). \quad (16)$$

Для упрощения выкладок необходимо ввести новые обозначения постоянных величин:

для уравнения (15) — $\lambda = \frac{SD_K}{\delta_K}$ и для уравнения

$$(16) — \mu = \frac{S^2 D_p \rho_p \cdot 3}{11,6}.$$

Теперь уравнения (15) и (16) предстанут в виде:

$$\frac{dn_2}{dt} = \lambda \left(\rho_{Ti} - \frac{n_2 - 2,32n_1}{Kt} \right), \quad (17)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = \mu \left(\frac{n_2 - 2,32n_1}{Km_1} \right). \quad (18)$$

Далее вводим новую переменную — $\tau = \frac{1}{K} \ln t$.

Тогда уравнение (17) и (18) преобразуется к следующему виду:

$$\frac{dn_2}{d\tau} = \lambda \left[\rho_{Ti} K e^{K\tau} - (n_2 - 2,32n_1) \right], \quad (19)$$

$$\frac{dn_1}{d\tau} = \mu \left(\frac{n_2 - 2,32n_1}{n_1} \right). \quad (20)$$

Умножая уравнение (19) на μ , а уравнение (20) на λ и складывая эти уравнения, чтобы исключить член $(n_2 - 2,32n_1)$, получаем

$$\lambda n_1 \frac{dn_1}{d\tau} + \mu \frac{dn_2}{d\tau} = (\lambda \mu \rho_{Ti} K) e^{K\tau}. \quad (21)$$

После интегрирования уравнения (21) получаем:

$$\lambda \frac{n_1^2}{2} + \mu n_2 = (\lambda \mu \rho_{Ti}) e^{K\tau} + c, \quad (22)$$

где c — константа интегрирования.

Подставляя вместо τ величину t , получаем:

$$\lambda \frac{n_1^2}{2} + \mu n_2 = \lambda \mu \rho_{Ti} t + c. \quad (23)$$

Взяв начальные условия: при $t=0 > n_1=0$ и $n_2=0$, получается окончательно уравнение:

$$\lambda \frac{n_1^2}{2} + \mu n_2 = \lambda \mu \rho_{Ti} t. \quad (24)$$

Таким образом, с помощью уравнения (24) может быть найдено соотношение между величинами n_1 и n_2 :

$$n_2 = -\frac{\lambda}{2\mu} n_1^2 + \lambda \rho_{Ti} t. \quad (25)$$

Подставляем значение n_2 из уравнения (25) в уравнение (18):

$$\frac{dn_1}{dt} = \mu \left(\frac{-\frac{\lambda}{2\mu} n_1^2 + \lambda \rho_{Ti} t - 2,32n_1}{n_1 K t} \right). \quad (26)$$

Вводим новые переменные:

$$x = n_1^2 \text{ и } \tau = \ln t.$$

Тогда уравнение (26) можно представить в виде:

$$\frac{dx}{d\tau} = -\frac{\lambda}{k} x + \left(2\lambda \rho_{Ti} \mu \frac{1}{k} \right) e^\tau - \left(4,64\mu \frac{1}{K} \right) \sqrt{x}. \quad (27)$$

Если $z = \frac{x}{e^\tau}$, то уравнение (27) можно привести

к виду:

$$\begin{aligned} \frac{dz}{d\tau} e^\tau + z e^\tau &= -\frac{\lambda}{k} z e^\tau + \left(2\lambda \rho_{Ti} \mu \frac{1}{K} \right) e^\tau - \\ &- \left(4,64\mu \frac{1}{K} \right) \sqrt{z e^{\frac{\tau}{2}}}, \\ \frac{dz}{d\tau} + z &= -\frac{\lambda}{k} z + \left(2\lambda \rho_{Ti} \mu \frac{1}{K} \right) - \\ &- \left(4,64\mu \frac{1}{K} \right) \sqrt{z e^{-\frac{\tau}{2}}}, \\ \frac{dz}{d\tau} + \left(1 + \frac{\lambda}{K} \right) z &= \left(2\lambda \rho_{Ti} \mu \frac{1}{K} \right) - \\ &- \left(4,64\mu \frac{1}{k} \right) \sqrt{z e^{-\frac{\tau}{2}}}. \end{aligned} \quad (28)$$

Данное выражение не возможно решить аналитически. Поэтому решение будет найдено при $\tau \gg 0$.

При таких значениях величины τ значение $e^{-\frac{\tau}{2}}$ будет малым и этим слагаемым можно пренебречь. Тогда уравнение (28) можно переписать в виде:

$$\frac{dz}{d\tau} + \left(1 + \frac{\lambda}{K} \right) z = 2\lambda \rho_{Ti} \mu \frac{1}{K}, \text{ при } \tau \gg 0. \quad (29)$$

Для решения данного уравнения вводим новую переменную —

$$u = \frac{2\lambda \rho_{Ti} \mu \frac{1}{K}}{1 + \frac{\lambda}{K}} - z.$$

Тогда уравнение (29) примет вид:

$$\frac{du}{d\tau} + \left(1 + \frac{\lambda}{K} \right) u = 0. \quad (30)$$

Решая данное уравнение при условии, что $\tau \gg 0$ получается, что $u = 0$. Таким образом:

$$z \rightarrow \frac{2\lambda \rho_{Ti} \mu \frac{1}{K}}{1 + \frac{\lambda}{K}} = \frac{2\lambda \rho_{Ti} \mu}{K + \lambda}, \quad (31)$$

$$x(t) = \frac{2\lambda\rho_{Ti}\mu}{K + \lambda}t. \quad (32)$$

Тогда для n_1 :

$$n_1 = \sqrt{x(t)} = \sqrt{\frac{2\lambda\rho_{Ti}\mu}{K + \lambda}}\sqrt{t}. \quad (33)$$

Подставляя в уравнение (33) значения λ и μ можно получить:

$$n_1 = \sqrt{\frac{2\frac{SD_K}{\delta_K}\rho_{Ti}\frac{S^2D_p\rho_p}{11,6}}{K + \frac{SD_K}{\delta_K}}}\sqrt{t}. \quad (34)$$

Полученное выражение можно преобразовать с учетом соотношения $n = 2,32n_1$:

$$n = 2,32S\sqrt{\frac{3}{5,8}D_p\rho_p\rho_{Ti}}\sqrt{\frac{SD_K}{\delta_K K + SD_K}}\sqrt{t}. \quad (35)$$

Таким образом, получено уравнение, описывающее окисление титана с поверхности в процессах ОКТК, учитывающее не только диффузию титана через К-слой, но и накопление его в С-слое за счет разности потоков титана через К-слой и суммарного потока титана и кислорода через ОКТК-рутил. При этом следует напомнить, что полученное уравнение (35) справедливо только при $t \gg 0$.

Как видно, представленное уравнение (35) отличается от полученных ранее уравнений (7) и (12)

множителем $\sqrt{\frac{SD_K}{\delta_K K + SD_K}}$. Можно упростить дан-

ное выражение. Величина $(\delta_K K + SD_K) \cong SD_K$, поскольку $\delta_K K \ll SD_K$ (табл. 1).

Таким образом решение приближается к выражению, полученному на втором шаге, поскольку в обоих случаях одинаковое решение получается при $t \gg 0$.

График функции соответствующий уравнению (35) представлен на рис. 5. Значения используемых параметров представлены в табл. 1.

Из приведенного графика видно, что накопление титана в С-слое вносит малый вклад в кинетику окисления по сравнению с вкладом К-слоя. Поскольку решение в виде уравнения (35) возможно только при $t \gg 0$, то в данном решении вкладом С-слоя можно пренебречь, что позволит найти решение аналитическим путем (2-ой шаг решения задачи)

Выводы

Окисление массивных образцов титана с поверхности в процессах ОКТК описывается параболическим законом. Диффузия титана через К-слой влияет на кинетику протекания процесса на начальном этапе. При больших значениях времени кинетика процесса определяется диффузией 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.

Литература

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., 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.
3. Солнцев К.А. Шусторович Е.М., Буслев Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики. Докл. АН., 2001, т. 378, № 4, с. 492 – 499.
4. Солнцев К.А. Шусторович Е.М., Чернявский А.С., Дуденков И.В. Окислительное конструирование тонкостенной керамики (ОКТК) при температуре выше точки плавления металла. Докл. АН, 2002, т. 385, № 3, с. 372 – 377.
5. Shustorovich E., Solntsev K.A., Shustorovich V. Monolithic Metal Oxide Thin-Wall Substrates with Clothed and Open Sells: Optimal Designs by Theoretical Modeling and Experiment. SAE Paper 2001-01-0931. Proc. SAE Congress. 5 – 8 March 2001, Detroit, USA.
6. Шевцов С.В., Стецовский А.П., Шашкеев К.А., Зуфман 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.
7. Солнцев К.А., Зуфман В.Ю., Аладьев Н.А., Шевцов С.В., Чернявский А.С., Стецовский А.П. Особенности кинетики окисления титана при получении рутила окислительным конструированием. Неорганические материалы, 2008, т. 44, № 8, с. 969 – 975.

Статья поступила в редакцию 29.03.2013 г.

Шашкеев Константин Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области неорганической химии и материаловедения. E-mail: shashkon@yandex.ru.

Виноградов Дмитрий Николаевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), аспирант, младший научный сотрудник. Специалист в области металловедения и термической обработки металлов. E-mail: d_n_vinogradov@mail.ru.

Солнцев Константин Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), академик, директор. Ведущий специалист в области неорганической химии, керамических материалов, окислительного конструирования тонкостенной керамики, получения высокопористых покрытий и катализаторов на блочных носителях. E-mail: ksolntsev@mtu-net.ru.