

П.П. Москвін

ТЕРМОДИНАМІКА МІЖЗЕРНИННОЇ ВЗАЄМОДІЇ ПІД ЧАС ОСТАТОЧНОГО СПІКАННЯ КРИСТАЛІТІВ БАРІЙ-СТРОНЦІЄВИХ ГЕКСАФЕРИТІВ

У відповідності з уявленнями про спікання зернин фериту через прошарок рідкої фази отримані диференціальні рівняння балансу речовини, які разом з умовами фазових рівноваг на скривлених поверхнях сформулювали крайову задачу, описуючи стадію утворення полікристалічної структури. Сформульована крайова задача розв'язана чисельними методами.

Задовільна відповідність розрахунків експериментам підтверджує адекватність запропонованої моделі реальним процесам, які протікають при отриманні магнітних структур з барій-стронцієвого гексафериту.

II. Міжзернинний масообмін при спіканні в присутності рідкої фази та моделювання процесу остаточного спікання порошку барій-стронцієвого фериту

В основу кінетичної моделі взаємодії зернин через прошарок рідкої фази покладені теоретичні положення робіт [1-3], які узагальнюються на багатокомпонентні системи часток розрізнявальних розмірів і будуть зіставлені до опису реального процесу остаточного спікання барій-стронцієвих феритів.

На рис. 1 подано схематичне зображення взаємодії двох часток Ba-Sr фериту та рідкої фази. Концентрація компонента в об'ємі рідкої фази визначається його кількістю, яка надійшла з розчинюваного кристаліту меншого радіусу, зменшується за рахунок його кристалізації на частці з великим радіусом, а також через кількість матеріалу, що пішов на заростання пори. При цьому швидкість кожного із зазначених процесів визначається потоками компонентів через дифузійний шар, який утворюється поблизу кожної з міжфазних меж. Такий підхід відповідає відомому з теорії кристалізації наближенню Бартона-Прима-Слихтера для опису процесів масопереносу при рості кристалів.

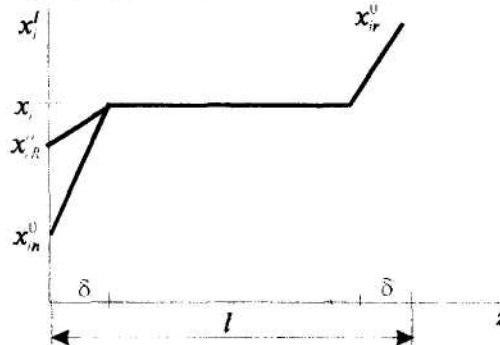


Рис. 1. Схематичне зображення області контакту двох зернин твердої фази, розплаву та пори. Позначення індексів належності до концентрацій компонентів у різних областях контакту дано в тексті; J_R, J_r, J_n - потоки речовини, які ідуть на кристалізацію i в пору з розчинювальної сфери

Рівняння балансу речовини в прошарку рідкої фази отримується з наступних міркувань. Нехай $x_i = n_i/n$ та $x_i^+ = n_i^+/n^+$ - атомні долі компоненти в об'ємі рідкої фази в моменти часу t та

$$t = t + \Delta t; n_i - \text{число молів компонента } i; n = \sum_{i=1}^n n_i - \text{загальне число молів речовини в розплаві.}$$

Розкриваючи останню з представлених формул із врахуванням речовини, яка надійшла в розплав з розчинювальної малої сфери, що пішла на кристалізацію на сфері більшого радіуса та на заростання пори, отримуємо:

$$x_i^+ = \frac{n_i + \Delta n_{ir} - \Delta n_{iR} - \Delta n_{in}}{n + \Delta n_r - \Delta n_R - \Delta n_n},$$

$$\Delta n_r = \sum \Delta n_{ir};$$

$$\Delta n_R = \sum \Delta n_{iR};$$

$$\Delta n_n = \sum \Delta n_{in},$$

де Δn_{ir} , Δn_{iR} , Δn_{in} – кількість компонента i , розчиненого та закристалізованого на сфері великого радіуса i в об'ємі пори.

Утворюємо різницю між виразами, що визначають зміст компоненту в моменти часу $t + \Delta t$ та t . Тоді після перетворень отримаємо:

$$n(x_i^+ - x_i) = \frac{\rho_s}{A} \Delta V_r (x_{ir}^s - x_i^+) - \frac{\rho_s}{A} \Delta V_R (x_{iR}^s - x_i^+) - \frac{\rho_l}{A} \Delta V_n (x_{in}^s - x_i^+),$$

де ΔV_r , ΔV_R , ΔV_n – зміна об'ємів речовини малої, великої сфер та пори; x_{ir}^s , x_{iR}^s , x_{in}^s – склади твердої фази сфер відповідних радіусів та матеріалу, що заповнює пору; A , ρ – атомна вага та щільність контактуючих фаз.

Розділивши обидві частини рівняння на Δt та переходячи до dt , отримаємо наступне диференціальне рівняння для зміни концентрації компонентів в об'ємі рідкої фази:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{1}{V_l} \left[\frac{dV_r}{dt} (x_{ir}^s - x_i) - \frac{dV_R}{dt} (x_{iR}^s - x_i) - \frac{dV_n}{dt} (x_{in}^s - x_i) \right].$$

Отримані рівняння необхідно доповнити співвідношеннями зв'язку зміни об'ємів фаз з параметрами переміщення відповідних міжфазних меж. З геометричних міркувань:

$$\frac{dV_r}{dt} = \pi h^2 f_r; \quad \frac{dV_R}{dt} = \pi h^2 f_R,$$

де f_r , f_R – швидкості переміщення меж розділу мала сфера–розплав і велика сфера–розплав; h – усереднений радіус прошарку рідкої фази.

Кількість речовини, яка пішла на зарощування пори, розраховувалась за виразом із роботи [2]:

$$dV / dt = 4\pi \frac{\rho_l}{\rho_s} D l,$$

де l – товщина прошарку рідкої фази.

Для розрахунку швидкостей переміщення межі розділу скористаємося наближенням δ -шару Бартона–Прима–Слихтера [4]. Для спрощення математичного апарату обмежимося лінійним розподілом компонентів в дифузійному шарі:

$$f_r = \frac{D}{\delta} \frac{\rho_l}{\rho_s} (x_{ir}^o - x_i) / (x_{ir}^{so} - x_i);$$

$$f_R = \frac{D}{\delta} \frac{\rho_l}{\rho_s} (x_{iR}^o - x_i) / (x_{iR}^{so} - x_i),$$

де x_i^{so} – зміст компоненту в сфері кожного розміру; x_i^o – концентрація компоненту на міжфазній межі з боку розплаву; o – означає рівноважну концентрацію речовини з врахуванням ефекту Гібса–Томпсона. Поточний об'єм рідкого прошарку оцінюється за відомими величинами для потоків речовини через всі межі розділу фаз шляхом інтегрування функціоналу:

$$V_l = V_l^0 + \int_0^t \left(\frac{dV_r}{dt} - \frac{dV_R}{dt} - \frac{dV_n}{dt} \right) dt.$$

Останній вираз завершив формування крайової задачі масопереносу компонентів між зернинами та порою при моделюванні процесу спікання порошку барій-стронцієвого фериту в обраному наближенні.

Основою алгоритму розв'язку крайової задачі, що описує процес остаточного спікання барій-стронцієвого фериту, служив чотирикратковий метод Рунге–Кутта з автоматичним вибором кроку інтегрування.

Найбільші математичні труднощі виникали при розв'язуванні систем трансцендентних рівнянь для поверхневих концентрацій кожного компонента на межах розділу кристалітів змінного розміру – розплав та пори–розплав, доповнених умовами зберігання кількості речовини, яка здійснює фазовий перехід. Така ситуація пов'язана з труднощами задання векторів вихідних змінних на початкових стадіях роботи алгоритму. Досвід виконання обчислень показав, що найбільшої ефективності щодо часу пошуку розв'язків трансцендентних рівнянь вдається добитися при використанні алгоритму Брауна [5]. Оскільки розв'язок системи алгебраїчних рівнянь відбувався на кожному часовому інтервалі інтегрування, то для прискорення роботи програми здійснювалась аналітична мінімізація кількості розв'язуваних рівнянь. У найбільш несприятливій ситуації вдавалося зводити всю сукупність розв'язуваних алгебраїчних рівнянь, максимум, до семи.

Вхідними даними обчислювальної програми служила інформація про початкові властивості порошку, тобто середній діаметр зернин, дисперсію діаметру та його хімічний склад. Далі йшов запит програми про параметри проведення технологічного процесу: його температуру, тривалість, тиск кисню в системі. Введені дані надходили до блоку визначення початкових станів контактуючої системи. Зокрема, вибір геометричних параметрів здійснювався за допомогою модернізованого генератора випадкових чисел, який за заданими μ і δ вибирав радіуси контактуючих зернин у відповідності з логнормальним розподілом для їх щільності імовірності. Потім для обраних параметрів зернин за рівняннями фазових рівноваг, що враховували ефект Гібса–Томпсона, визначались концентрації компонентів в рідкій фазі на контактних межах. Початкова концентрація компонентів в об'ємі розплаву приймалась як середня величина між концентраціями на кожній взаємодіючій межі. Це дозволило зменшити математичні труднощі при розв'язанні крайової задачі в оточенні крапки $t = 0$ при незначних витратах фізичної суті у сформульованій задачі.

Обчислювальний комплекс програми, крім реалізації методів розв'язку систем трансцендентних рівнянь, включав підпрограми чисельного інтегрування виразу для визначення зміни об'єму рідкої фази. Цей фрагмент був побудований на основі методу трапецій [5]. Розроблена програма містила блок керування, що дозволяв контролювати процес обчислень і вводити в нього відповідні корективи. Отримані в результаті дані про змінні за часом розміри зернин надходили до блоку їх статистичної обробки з метою накопичення отриманої кількісної інформації про зміну гранулометричного складу аналізованої системи.

Ця частина програми виконувала перехід від опису процесів мікроскопічної, суворо детермінованої взаємодії конкретної пари зернин, до макроскопічних даних про еволюцію системи.

Необхідні для розрахунків кінетичні дані про параметри оксидних систем запозичені з літератури [6, 7]. Сказане відноситься до щільності фаз та поверхневих енергій при високих температурах. Досвід розрахунків показав, що найбільш критичним параметром математичної моделі масопереносу є відношення коефіцієнту дифузії компонентів до товщини граничного шару D/δ . Цей параметр оцінювався нами шляхом підгонки теоретичних даних про зміну гранулометричного складу з часом спікання до експериментів. Знайдене таким чином відношення D/δ виявилось на рівні $\sim 10^{-2}$ мкм/с, що не суперечить типовим значенням вказаних параметрів в подібних умовах. На виконаному етапі моделювання знайдений кінетичний параметр вважався постійним, незалежним ні від зовнішніх умов процесу, ні від варіації термодинамічних функцій системи з часом. Очевидно, що така ситуація істотно обмежує застосування запропонованої моделі до опису процесів. Однак в теперішній час, це, мабуть, єдина можливість отримувати кількісну інформацію про протікання складних процесів спікання багатокомпонентних порошків. Результати розрахунків часової еволюції гранулометричного складу зернин при температурі спікання 1260°C наведені на рис. 2. Вхідними параметрами розрахунку служили наступні величини: $\mu = 0,241$ мкм, $\sigma = 0,889$. В цілому спостерігається задовільна відповідність розрахунків експериментальним даним. Це дозволяє стверджувати про адекватність розроблених термодинамічних уявлень реальним процесам спікання барій-стронцієвих феритів і проводити з їх використанням аналіз основних тенденцій в поведінці системи при формуванні полікристалічної структури матеріалу.

Згідно з розрахунками, швидкості розчинення зернин є істотно зростаючими функціями часу контакту з рідким прошарком. Це обумовлено зростанням поверхневої концентрації компонентів на розчинювальній сфері в міру зменшення її радіуса. У той же час швидкість росту великої зернини, хоч і зростає з часом внаслідок збільшення кривизни її міжфазної межі, але ця функціональна залежність більш слабка, порівняно з попередньою величиною. В цьому відношенні слід відмітити, що абсолютні величини швидкості масопереносу знаходяться в сильній залежності від початкового стану розплаву. В рамках моделі така ситуація пояснюється великими концентраційними градієнтами на початковому етапі моделювання, коли концентрації компонентів дорівнюють їх середнім значенням по відношенню до рівноважних для кожної міжфазної межі. Така ситуація стимулює інтенсивний масообмін в початковий період взаємодії. Звідси слідує практичний висновок про важливість температурно-часових умов виводу спікаємої системи (час, швидкість нагрівання зразка) на ізотермічний режим.

Розрахунки свідчать, що на кінцеві параметри спеченого порошку істотно впливають середній розмір вхідних зернин та їх дисперсія.

Як і очікувалось, зміна величини середнього розміру зернин в основному впливає на абсолютні швидкості масопереносу. Варіація ж дисперсії призводить до істотної зміни співвідношень між швидкостями росту та розчинення зернин. У цьому відношенні можна стверджувати, що зростання середніх розмірів зернин, яке спостерігається, значнішою мірою обумовлене швидким розчиненням малих часток, чим інтенсивним розростанням більших. Необхідно також відмітити, що в будь-яких випадках розкиду розмірів контактуючої пари більша доля розчиненої речовини із рідкого прошарку відходить на зарощення пори.

Згідно з аналізом, швидкість масопереносу та формування спеченої структури сильно залежить від температури спікання. У роботі виконана оцінка впливу цього параметра на властивості системи. Згідно з модельними уявленнями, з ростом температури інтенсивність процесу зростає внаслідок загального підвищення розчиненості компонентів в рідкому середовищі (розплав стає більш концентрованим). У той же час модель передбачає незначні зміни розмірних параметрів ансамблю зернин, тоді як експерименти показують, що варіація температури спікання на рівні 20–30 К не лише істотно відображається на магнітних параметрах структури, але й може бути причиною невідповідності спечених зразків технічним умовам. Подібний недолік моделі можна усунути як деяким коригуванням параметрів взаємодії компонентів в твердій фазі, так і введенням в розгляд температурної залежності кінетичних параметрів.

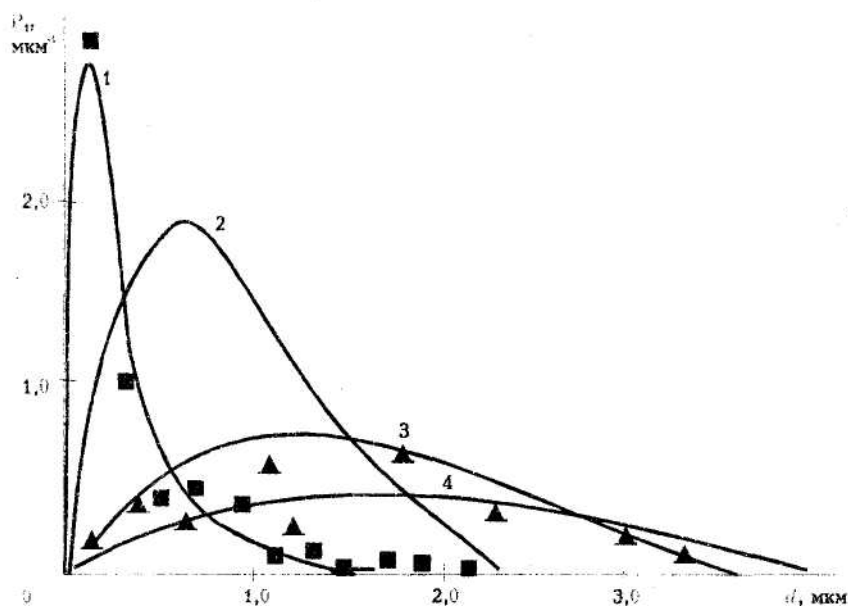


Рис. 2. Еволюція розподілу щільності ймовірності розмірів зернин барій-стронцієвого фериту з часом при остаточному спіканні. Температура процесу — 1260°C , тиск кисню — $0,21\text{ атм.}$; 1–4 відповідає часу процесу 0, 5, 20 і 30 хвилин моделювання відповідно;

■, ▲ — експериментальні дані даної роботи до і після спікання

Таким чином, можна стверджувати, що запропонований термодинамічний підхід до моделювання процесу остаточного спікання барій-стронцієвих гексаферитів може використовуватись як інформаційна система при керуванні технологічним процесом отримання матеріалу із заданими властивостями, так і служити навчальною програмою для технологів, які спеціалізуються в області порошкової технології.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Кинжери У.Дж. Спекание в присутствии жидкой фазы / В кн.: Процессы керамического производства. — М.: Иностран. литер., 1960. — С. 163.
2. Кинжери У.Дж. Спекание в присутствии жидкой фазы / В кн.: Кинетика высокотемпературных процессов. — М.: Металлургия, 1965. — С. 271.
3. Гегузин Я.Е. Физика спекания. — М.: Наука, 1967. — С. 360.
4. Романенко В.Н. Управление составом полупроводниковых кристаллов. — М.: Металлургия, 1976. — С. 368.
5. Пшеничный Б.Н. Выпуклый анализ и экстремальные задачи. — М.: Наука, 1980. — 319 с.
6. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. — М.: Металлургия, 1976. — С. 216.
7. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. — Л.: Химия, 1977. — С. 389.

МОСКВИН Павло Петрович — кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри "Радіотехніка" Житомирського інженерно-технологічного інституту.

Наукові інтереси:

- напівпровідникові кристали та плівки;
- термодинаміка, моделювання та керування технологічними процесами отримання матеріалів електронної техніки.