

*Н.А. КРАШНОШЛЫК*, преп., ЧНУ, Черкассы,  
*А.О. БОГАТЫРЁВ*, канд. физ.-мат. наук, доц., ЧНУ, Черкассы

## **ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННОЙ КОНКУРЕНЦИИ ФАЗ НА ОСНОВЕ КВАЗИДВУМЕРНОЙ МОДЕЛИ**

В работе предложена квазидвумерная математическая модель движения межфазной границы в бинарной металлической системе с учётом различия парциальных мольных объёмов компонентов. Проведено численное моделирование процессов роста/угнетения фаз в системе Cu-Sn. Ил.: 4. Табл.: 2. Библиогр.: 10 назв.

**Ключевые слова:** парциальный мольный объём, диффузионная конкуренция фаз, межфазная граница.

**Постановка проблемы и анализ литературы.** При создании новых металлических материалов перспективными соединениями являются металлические сплавы, содержащие интерметаллидные фазы. Данные фазы, или просто интерметаллиды, представляют собой соединение двух или более металлов, имеющее структуру, отличную от структуры его компонентов.

В настоящее время в сплавах обнаружено примерно 1300 интерметаллических соединений, кристаллизующихся в 200 типов структур. Как правило, интерметаллиды оказывают определяющее влияние на упрочнение сталей, многих жаропрочных сплавов, а также на свойства жаростойких защитных покрытий [1].

Для прогнозирования фазового состава сплава и последующего изучения процессов роста/угнетения отдельных фаз требуются математические модели для их описания. Описание процессов многофазной диффузии, как задачи с подвижными границами, дано, например, в работах [2 – 3]. Однако при построении большинства таких моделей, как правило, пренебрегают возможным изменением объёма реальной металлической системы. На необходимость такого учёта впервые обратили внимание F. Sauer и V. Freise [4]. Впоследствии учёт мольного объёма образца, как дополнительного фактора, при описании взаимной диффузии встречается в работах A.G. Guy [5], S. Tsuji [6] и др.

**Цель статьи** – построить математическую модель движения межфазной границы при взаимной диффузии в двумерной области с учётом различия парциальных мольных объёмов компонентов; провести численное исследование роста/угнетения фаз в системе  $Cu - Sn$ .

**Описание математической модели и её реализация.** Рассмотрим процесс диффузионного взаимодействия в системе  $A-B$  для двумерной области. Уравнения, определяющие результирующий поток атомов каждого сорта с учётом различия парциальных мольных объёмов, имеют следующий вид:

$$J_A = -\tilde{D} \frac{\Omega_B}{V_m^2} \nabla N_A + \frac{N_A}{V_m} v, \quad J_B = -\tilde{D} \frac{\Omega_A}{V_m^2} \nabla N_B + \frac{N_B}{V_m} v, \quad (1)$$

где  $N_i$  – мольная доля компонента  $i$ ,  $i = A, B$ , ( $N_A + N_B = 1$ );  $\tilde{D}$  – коэффициент взаимной диффузии ( $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ );  $V_m$  – мольный объём фазы ( $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ );  $\Omega_i = \partial V_m / \partial N_i$  – парциальный мольный объём  $i$ -го компонента ( $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ );  $v$  – скорость смещения, обусловленная различием парциальных мольных объёмов компонентов системы в соседних фазах ( $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

Уравнения (1) являются обобщением на многомерный случай уравнений для потоков, которые являлись основополагающими для одномерной многофазной модели из [7]. На их основе предлагается квазидвумерная математическая модель диффузионной конкуренции фаз в двухфазной бинарной металлической системе.

Пусть диффузионный образец представляет собой прямоугольную область  $L = \{(x, y) | 0 \leq x \leq l_x, 0 \leq y \leq l_y\}$ , разделяемую криволинейной межфазной границей  $s(t)$  на две фазы, рис. 1.

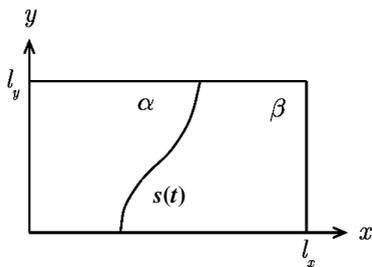


Рис. 1. Двумерная двухфазная область  $L$

Общая идея построения предлагаемой квазидвумерной модели состоит в том, что некоторая двумерная область  $L$  делится параллельно координатной оси  $Ox$  на несколько равных частей. В каждом полученном слое и между слоями протекает диффузионный процесс, описываемый двумерным уравнением диффузии. Движение межфазной

границы, направленное по нормали к ней, будем рассматривать в данном слое только вдоль оси  $Ox$ . Таким образом, приближение данной модели состоит в том, что вместо вектора скорости движения границы используется его проекция на данную ось.

Изменение концентрации в  $\alpha$  и  $\beta$ -фазах при взаимной диффузии описывают следующие уравнения, полученные на основе второго закона Фика и уравнений (1):

$$\frac{\partial N_B}{\partial t} = \tilde{D}^n \left( \frac{\partial^2 N_B}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 N_B}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{V_m^n} \left( \frac{\partial N_B}{\partial x} + \frac{\partial N_B}{\partial y} \right)^2 \times \\ \times \left( -3\tilde{D}^n (\Omega_B^n - \Omega_A^n) + \Omega_B^n D_A^n - \Omega_A^n D_B^n \right) - v^n \left( \frac{\partial N_B}{\partial x} + \frac{\partial N_B}{\partial y} \right), \quad n = \overline{\alpha, \beta}, \quad (2)$$

где  $D_i^n$  – собственный коэффициент диффузии компонента  $i$  ( $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ).

Скорость движения межфазной границы определяется балансом потоков на самой границе и имеет следующий вид:

$$\frac{ds_n}{dt} = \left( -\tilde{D}^\beta \frac{\Omega_A^\beta}{(V_m^\beta)^2} \nabla N_B^\beta \Big|_{s+0} \cdot \vec{n} + \tilde{D}^\alpha \frac{\Omega_A^\alpha}{(V_m^\alpha)^2} \nabla N_B^\alpha \Big|_{s-0} \cdot \vec{n} + \frac{N_B^\beta}{V_m^\beta} \cdot v^\beta \right) \times \\ \times \frac{1}{\frac{N_B^\beta}{V_m^\beta} - \frac{N_B^\alpha}{V_m^\alpha}}, \quad (3)$$

где  $\frac{ds_n}{dt}$  – скорость движения межфазной границы  $s(t)$  по нормали к ней,

$\vec{n} = \vec{n}(n_x, n_y)$  – единичный вектор нормали,  $N_B^\alpha \equiv N_B(s(t)-0, t)$  и  $N_B^\beta \equiv N_B(s(t)+0, t)$  – равновесные значения концентрации на межфазной границе.

Считаем, что левая граница образца остаётся неподвижной. Тогда будет происходить смещение правой границы  $l(t)$ , при этом:

$$\frac{dl_n}{dt} = -\tilde{D}^\beta \frac{\Omega_A^\beta}{V_m^\beta} \frac{1}{N_B^l} \nabla N_B^\beta \Big|_{x=l_x} \cdot \vec{n} + v^\beta. \quad (4)$$

Так как левая граница образца зафиксирована, то  $v^\alpha = 0$ , а  $v^\beta$  находим из уравнения:

$$v^{j\beta} = \frac{1}{N_B^\beta - N_B^\alpha} \cdot \left( -\frac{\tilde{D}^\beta}{V_m^\beta} \nabla N_B^\beta \Big|_{s=0} \cdot \vec{n} \cdot (V_m^\alpha - \Omega_A^\beta - N_B^\alpha (\Omega_B^\beta - \Omega_A^\beta)) + \right. \\ \left. + \frac{\tilde{D}^\alpha}{V_m^\alpha} \nabla N_B^\alpha \Big|_{s=0} \cdot \vec{n} \cdot (\Omega_A^\alpha - V_m^\beta + N_B^\beta (\Omega_B^\alpha - \Omega_A^\alpha)) \right). \quad (5)$$

В соответствии с идеей построения данной модели, рассмотрим отдельный  $j$ -й диффузионный слой, в котором скорость движения межфазной границы необходимо спроектировать на ось  $Ox$ . Для этого приблизим границу  $s(t)$  некоторой кривой, для которой построим уравнение нормали в явном виде. Зная уравнение нормали, находим: 1) координаты вектора  $\vec{n}$  для вычисления скорости движения границы; 2) угол между нормалью и осью  $Ox$  для вычисления проекции скорости на данную ось. Таким образом, в данной модели используются не сами скорости (3) – (5), а их проекции на ось  $Ox$ .

На границах образца поток компонентов отсутствует, поэтому граничные условия задаются следующим образом:

$$\frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad \frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_{x=l_x} = 0, \quad \frac{\partial N_B}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0, \quad \frac{\partial N_B}{\partial y} \Big|_{y=l_y} = 0. \quad (6)$$

Для численного решения исходной задачи на каждом шагу по времени необходимо решать  $R-1$  одномерную двухфазную задачу с подвижной межфазной границей, представляющую собой задачу Стефана. Среди различных численных методов решения задачи Стефана [8] нами был выбран метод выпрямления фронтов, предполагающий введение замены переменных в каждой  $j$ -ой задаче ( $j = \overline{1, R-1}$ ). Таким образом, в каждом отдельном слое используется своя уникальная замена переменных. В результате такой замены исходная задача с подвижными границами сводится к задаче с фиксированными границами, которая решается методом конечных разностей. После получения решения на очередном временном слое следует вернуться к реальным переменным  $(x, y)$ . В итоге получается нерегулярная по оси  $Ox$  сетка, как представлено на рис. 2.

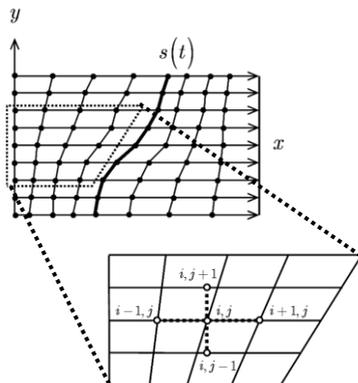


Рис. 2. Двумерная пространственная сетка

Следует заметить, что при вычислении концентрации на новом временном слое в  $(i, j)$ -ом узле необходимы значения концентрации в  $(i, j-1)$ -ом и  $(i, j+1)$ -ом узлах, которые не известны. Данные значения могут быть получены при помощи линейной интерполяции по двум узлам пространственной сетки, между которыми находится искомый узел.

**Исследование движения межфазной границы.** На основе предлагаемой квазидвумерной модели была реализована компьютерная модель движения межфазной границы в бинарной металлической системе  $A-B$  с  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами. Проведен ряд вычислительных экспериментов для проверки адекватности данной модели.

В ходе экспериментов было исследовано влияние следующих факторов на движение межфазной границы:

- 1) различие коэффициентов диффузии в соседних фазах;
- 2) различие парциальных мольных объемов компонентов системы;
- 3) форма межфазной границы в начальный момент времени.

В настоящей работе проведено компьютерное моделирование роста/угнетения фаз в системе  $Cu-Sn$  с учётом парциальных мольных объемов. В данной системе при температуре 473 К (200 °С) формируются две промежуточные фазы  $Cu_3Sn$  и  $Cu_6Sn_5$ . На рис. 3а представлен снимок поперечного сечения пары  $Cu-Sn$ , полученный при помощи сканирующего электронного микроскопа после 225 часов отжига.

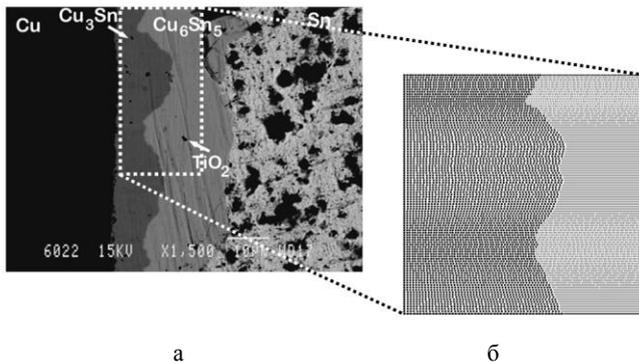


Рис. 3. Диффузионная зона бинарной системы  $Cu - Sn$   
 а – снимок из [9], б – моделируемый образец

На рис. 3б представлен моделируемый в работе двумерный образец с двумя фазами  $Cu_3Sn$  (слева) и  $Cu_6Sn_5$  (справа) в начальный момент времени. При численном моделировании были использованы параметры из табл. 1.

Таблица 1  
 Параметры бинарной системы  $Cu - Sn$  при температуре 473 К

Коэффициенты диффузии ( $m \cdot c^{-1}$ ) [9]				Значения концентрации на границе [10]	
$D_{Cu}^{Cu_3Sn}$	$D_{Sn}^{Cu_3Sn}$	$D_{Cu}^{Cu_6Sn_5}$	$D_{Sn}^{Cu_6Sn_5}$	$N_{Sn}^{Cu_3Sn}$	$N_{Sn}^{Cu_6Sn_5}$
$3.53 \cdot 10^{-17}$	$1.21 \cdot 10^{-18}$	$8.77 \cdot 10^{-17}$	$2.37 \cdot 10^{-16}$	0.259	0.453

Были проведены два вычислительных эксперимента. В первом эксперименте, обозначенном (1), не учитывали различие парциальных мольных объёмов компонентов. В следующем эксперименте (2), выбирали разные модельные значения парциальных мольных объёмов, опираясь на значение  $V_m$  в данной фазе из [9]. Соответствующие данные приведены в табл. 2.

Таблица 2  
 Значения парциальных мольных объёмов ( $cm^3 \cdot mоль^{-1}$ )

Эксперимент	$\Omega_{Cu}^{Cu_3Sn}$	$\Omega_{Sn}^{Cu_3Sn}$	$\Omega_{Cu}^{Cu_6Sn_5}$	$\Omega_{Sn}^{Cu_6Sn_5}$	$V_m^{Cu_3Sn}$ [9]	$V_m^{Cu_6Sn_5}$ [9]
(1)	5.0	5.0	5.0	5.0		
(2)	8.65	8.4	10.74	10.5	8.59	10.59

Эволюция движения и формы межфазной границы представлена на рис. 4. Полученные результаты свидетельствуют, что со временем происходит уменьшение площади межфазной поверхности.

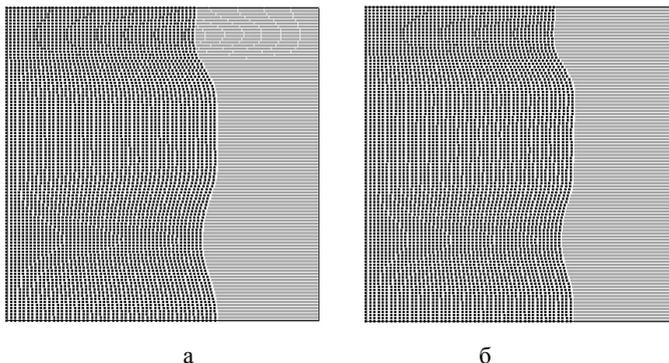


Рис. 4. Диффузионная зона системы  $Cu - Sn$  при  $t = 10$   
а – эксперимент (1), б – эксперимент (2)

Кроме того, учитывая парциальные мольные объёмы компонентов системы  $Cu - Sn$ , в результате отжига наблюдали уменьшение всего объёма системы, см. рис. 4б.

Следует отметить, что изменение объёма системы вызывает возникновение внутренних напряжений, являющихся одной из основных причин появления трещин. Поэтому изучение поведения межфазной границы, а также изменения объёма системы имеет важное практическое значение.

**Выводы.** В работе предложена квазидвумерная модель движения межфазной границы с учётом парциальных мольных объёмов компонентов. Компьютерная реализация данной модели позволяет исследовать широкий класс бинарных металлических систем.

Результаты проведённых численных экспериментов демонстрируют влияние различия парциальных мольных объёмов на процессы роста/угнетения фаз и изменение объёма системы.

**Список литературы:** 1. Гольштейн М.И. Специальные стали: учебник для вузов / М.И. Гольштейн, С.В. Грачёв, Ю.Г. Векслер. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с. 2. Hickl J. Kinetics of phase layer growth during aluminide coating of nickel / J. Hickl, R.W. Heckel // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1975. – V. 6. – № 3. – P. 431-440. 3. Metin E. Solutions to Multiphase Diffusion in Binary Metal Interstitial Systems / E. Metin, O. Inal, A. Romig // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2005. – V. 36. – № 6. – P. 1407-1415. 4. Sauer F. Diffusion in binären gemischen mit volumenänderung / F. Sauer,

V. Freise // Z. Electrochem. – 1962. – V. 66. – P. 353-363. **5.** Guy A.G. Reference planes for binary diffusion with variable molar volume / A.G. Guy // Journal of Materials Science. – 1985. – V. 20. – P. 4317-4328. **6.** Tsuji S. Multiphase binary diffusion in infinite and semi-infinite Media: Part I. On the Determination of Interdiffusion Coefficients / S. Tsuji // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1994. – V. 25A. – P. 741-751. **7.** Красношлык Н.А. Моделирование многофазной диффузии в двухкомпонентном металлическом сплаве / Н.А. Красношлык, А.О. Богатырев // Восточно-Европейский журнал передовых технологий: научный журнал. – Харьков: Технологический центр. – 2011. – № 4/5 (52). – С. 60-63. **8.** Красношлык Н.А. Численное решение задач с подвижными межфазными границами / Н.А. Красношлык, А.О. Богатырев // Вісник Черкаського університету. Серія "Прикладна математика. Інформатика". – 2011. – Т. 194. – С. 16-31. **9.** Paul A. Diffusion Parameters and Growth Mechanism of Phases in the Cu-Sn System / A. Paul, C. Ghosh and W.J. Boettinger // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2011. – V. 42. – № 4. – P. 952-963. **10.** Onishi M. Reaction-Diffusion in the Cu-Sn system / M. Onishi, H. Fujibuchi // Trans. JIM. –1975. – V. 16. – P. 539-547.

*Статью представил д.т.н., проф., заведуючий кафедрою прикладної математики Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького Головня Б.П.*

УДК 004.942:539.219.3

**Чисельне дослідження дифузійної конкуренції фаз на основі квазидвовимірної моделі / Красношлык Н.О., Богатырев О.О.** // Вісник НТУ "ХПІ". Серія: Інформатика та моделювання. – Харків: НТУ "ХПІ". – 2012. – № 62 (968). – С. 113 – 120.

У роботі запропоновано квазидвовимірну математичну модель руху міжфазної границі у бінарній металевій системі з урахуванням різниці парціальних мольних об'ємів компонентів. Проведено чисельне моделювання процесів росту/пригнічення фаз в системі Cu-Sn. Іл.: 4. Табл.: 2. Бібліогр.: 10 назв.

**Ключові слова:** парціальний мольний об'єм, дифузійна конкуренція фаз, міжфазна границя.

UDC 004.942:539.219.3

**Numerical investigation of diffusion phase competition based on the quasi-two-dimensional model / Krasnoslyk N.A., Bogatyrev A.O.** // Herald of the National Technical University "KhPI". Subject issue: Information Science and Modelling. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2012. – №. 62 (968). – P. 113 – 120.

In this work quasi-two-dimensional mathematical model of movement of interphase boundary within metal binary system with regard to the difference of partial molar volumes of components is presented. Numerical simulations of growth/suppression phases in the Cu-Sn system are performed. Figs.: 4. Tabl.: 2. Refs.: 10 titles.

**Keywords:** partial molar volume, diffusion phase competition, interphase boundary

*Поступила в редакцію 30.07.2012*