

УДК 621.762:669.71

Г. Ф. Ловшенко, канд. техн. наук, доц., Б. Б. Хина д-р физ.-мат. наук

**МАКРОКИНЕТИЧЕСКАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ  
ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ  
МЕДИ ПРИ ОТЖИГЕ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ  
КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ Cu–Al–CuO**

Представлена макрокинетическая математическая модель внутреннего окисления медных сплавов при отжиге механически легированных композиций системы Cu–Al–CuO.

**Введение**

В течение последних трех десятилетий проводятся интенсивные исследования, направленные на разработку теории и технологии получения композиционных материалов [1–3]. Наиболее перспективными композиционными материалами являются дисперсно-упрочненные. Они выгодно отличаются от армированных и слоистых изотропией свойств, универсальностью и относительной простотой технологии получения. Дисперсно-упрочненные материалы относятся к классу порошковых. Структура их представляет собой матрицу из металла или сплава, в которой равномерно распределены дисперсные частицы упрочняющей фазы. В качестве последней применяются термодинамически стабильные соединения с высоким значением модуля сдвига – оксиды, карбиды, нитриты, бориды, интерметаллиды. Предельного упрочнения можно ожидать у материалов с максимально развитой поверхностью границ зерен и субзерен, закрепленных и стабилизированных дисперсными частицами упрочняющей фазы. Оптимальной представляется структура микрокристаллического типа с размером равноосных зерен 0,2–0,5 мкм. Частицы упрочняющей фазы должны иметь величину  $\leq 0,05$  мкм, а общий объем  $\leq 10$  %. Дисперсное упрочнение имеет очевидные преимущества перед другими методами в интервале температур 0,60–0,95  $T_{пл}$  [4, 5].

Известными способами получения дисперсно-упрочненных композиций, нашедшими промышленное применение,

являются химическое смешивание, разложение смеси солей, водородное восстановление в растворах, химическое осаждение из растворов, внутреннее окисление, механическое легирование [5, 6]. Технология производства материалов, основанная на большинстве из перечисленных способов, является дорогостоящей и не позволяет реализовать все преимущества дисперсного упрочнения. Химические методы, кроме этого, экологически небезопасны. В связи с этим большой интерес представляет способ, основанный на реакционном механическом легировании [1–3]. Типовой технологический процесс получения материалов в этом случае состоит из следующих стадий: выбор исходных компонентов, обработка шихты в энергонапряженном смесителе-механореакторе (реакционное механическое легирование) и получение гранулированной композиции, брикетирование, термическая обработка брикетов (отжиг), получение полуфабрикатов или изделий методами порошковой металлургии.

Установлено [1–3], что наиболее перспективными являются композиции, в состав которых наряду с основным металлом входят металл, имеющий высокое сродство к кислороду, углероду и/или углероду, с одной стороны, и термодинамически нестойкое вещество, содержащее эти элементы, с другой. В процессе реализации технологии происходит взаимодействие между компонентами, одним из продуктов которого являются термодинамически стабильные

оксиды, карбиды, нитриды, обладающие высоким значением модуля сдвига, т.е. имеет место разновидность внутреннего окисления, карбидизации, нитрирования соответственно.

Наиболее важная стадия этой технологии – реакционное механическое легирование. Продуктом его является гранулированная композиция со структурой, основа которой имеет микроструктурное строение с высокоразвитыми границами зерен и субзерен, стабилизированными наноразмерными частицами термодинамически стабильных механически синтезированных упрочняющих фаз, сохраняющейся на последующих технологических этапах. Однако механический синтез новых фаз в разбавленных системах, которые применяются для получения дисперсно-упрочненных материалов конструкционного назначения, работающих в жестких температурно-силовых условиях, протекает с небольшой скоростью. После обработки в механореакторе в течение экономически обоснованного времени получаемые гранулированные композиции находятся в термодинамически неравновесном фазовом состоянии и в их структуре всегда присутствуют как исходные компоненты, так и продукты промежуточных превращений. Состояние, близкое к термодинамическому равновесию, достигается при последующем отжиге.

В настоящее время наибольшее количество исследований по разработке механически легированных дисперсно-упрочненных материалов, включая и внутренне окисленные, проведено для алюминиевых и медных систем. Последние нашли достаточно широкое применение для изготовления электротехнических изделий, работающих в жестких температурно-силовых условиях и обладающих низким электрическим сопротивлением [1–3]. Следует отметить, что имеющиеся данные, в том числе и по отжигу механически легированных композиций, являются, в основном, экспериментальными и требуют теоретического обоснования и

обобщения.

**Целью данной работы** является создание новой макрокинетической математической модели внутреннего окисления сплавов на основе меди при отжиге механически легированных композиций с внутренним источником кислорода (частицы  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) и ее анализ.

#### **Краткая характеристика известных моделей внутреннего окисления**

В классической модели внутреннего окисления, предложенной К. Вагнером в 1959 г., рассматривалось смещение фронта реакции – границы между сплошным поверхностным оксидным слоем и зоной внутреннего окисления (т.е. двухфазной зоной, содержащей включения оксидов в матрице сплава), а также фронта внутреннего окисления – границы между двухфазной зоной и чистым твердым раствором, на которой образуются зародыши оксидов. Однако в ней не рассматривается рост дисперсных частиц оксидов [7, 8]. Более поздние модификации, например [9–11], не внесли существенных изменений в физические основы этой модели. В [11] в рамках модифицированного подхода К. Вагнера рассмотрена роль пересыщения на фронте внутреннего окисления при образовании частиц оксидов.

Существенно более детальная модель внутреннего окисления предложена в [12, 13], где учитывается гомогенное зародышеобразование, распределение зародышей оксидов по размерам в двухфазной зоне (на основе использования уравнения Зельдовича для «потока» зародышей в пространстве малых размеров) и их рост за счет диффузии атомов кислорода и легирующего элемента. Однако в этой модели рост отдельной частицы оксидной фазы в матрице твердого раствора рассматривается как в бесконечной среде, т.е. пренебрегаем взаимодействием сферических диффузионных полей вокруг соседних частиц. Такая ситуация относится к малому числу оксидных частиц в единице объема и их малому размеру при

низких значениях коэффициентов диффузии. Это соответствует начальным стадиям внутреннего окисления сплавов на основе переходных и тугоплавких металлов либо ситуации в двухфазной зоне вблизи фронта внутреннего окисления, т.е. границы между двухфазной зоной и твердым раствором при небольшом числе мест для зародышеобразования.

При высоких значениях коэффициентов диффузии кислорода и легирующего элемента, что соответствует внутреннему окислению сплавов на основе относительно легкоплавких металлов (например, медь) при температуре отжига  $T = (0,6-0,9)T_{пл}$ , где  $T_{пл}$  – температура плавления (для меди  $T_{пл} = 1083\text{ °C} = 1356\text{ K}$ ), необходимо рассматривать рост дисперсных частиц с учетом взаимодействия диффузионных полей вокруг соседних частиц оксидов. Это значительно усложняет задачу по сравнению с известными в литературе подходами [7–13].

### Постановка задачи

#### Физическая ситуация

Рассматривается реальная композиция, состоящая из порошков Al (0,8 % масс.),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (3,56 % масс.), Cu (основа), применяющаяся для производства механически легированного дисперсно-упрочненного жаропрочного материала, имеющего высокую электропроводность и используемого в промышленных объемах для производства высокостойких изделий электротехнического назначения, работающих в жестких температурно-силовых условиях [1–3]. Механически легированная гранулированная композиция имеет следующий фазовый состав: основа – твердый раствор  $\text{Cu}(\text{Al}, 0,4\text{ \% масс.})$  с размером зерен 0,1–0,2 мкм, наноразмерные (менее 5 нм) механически синтезированные частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,02 % объем.) и включения  $\text{Cu}_2\text{O}$  (0,01 % объем.) размером менее 1 мкм со средним расстоянием между ними  $\approx 50\text{--}100\text{ мкм}$  [1–3].

Частица  $\text{Cu}_2\text{O}$  окружена бинарным твердым раствором алюминия в меди, ко-

торый сформировался в результате механического легирования; концентрация Al (0,4 % масс.) в Cu не превышает предела растворимости в  $\alpha$ -фазе в соответствии с равновесной диаграммой состояния Cu–Al [14, 15]. В связи с этим можно разделить весь объем материала на сферические макроячейки, в центре которых находится частица  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; их радиус  $R_\infty$  равен половине расстояния между центрами частиц. На границах между макроячейками диффузионные потоки отсутствуют.

Температура диффузионного отжига  $T = (0,6-0,9)T_{пл}(\text{Cu}) = 813\text{--}1220\text{ K}$ . По данным [16], максимальная растворимость кислорода в меди при 750–1030 °C определяется по формуле (1), ат. %:

$$\lg c_{[\text{O}]}^{(\max)} = -6600/T + 3,41, \quad (1)$$

т.е. при  $T = 1000\text{ K}$  предельная концентрация кислорода в твердом растворе весьма мала:  $6,5 \cdot 10^{-4}\text{ \% ат.}$  ( $1,625 \cdot 10^{-4}\text{ \% масс.}$ ).

Экспериментальные данные [1–3] показывают, что при отжиге происходит растворение  $\text{Cu}_2\text{O}$  в меди. При этом не образуется сплошной сферический слой оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на поверхности  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а формируются дисперсные включения оксида алюминия (размером 10–50 нм) как в матрице вокруг исходной частицы, так и на месте растворившейся частицы  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Это свидетельствует о том, что на исходной границе  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  имеется малое количество мест для зародышеобразования оксида алюминия, и сплошной слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не успевает вырасти за счет диффузии атомов O и Al вдоль этой границы. В то же время происходит растворение частицы  $\text{Cu}_2\text{O}$  (т.е. граница  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  отступает по направлению к точке  $r = 0$ ) и формирование дисперсных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вокруг нее (рис. 1).

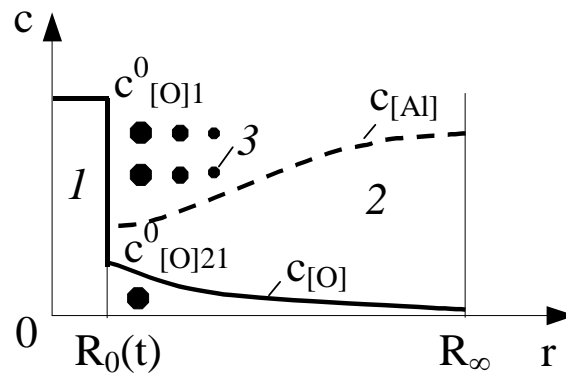


Рис. 1. Схема зоны внутреннего окисления и профиля концентрации атомов [O] и [Al] при диффузионном растворении сферического включения  $\text{Cu}_2\text{O}$  (фаза 1) в медной матрице (фаза 2) с ростом дисперсных включений  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (фаза 3)

Ясно, что лимитирующей стадией растворения является диффузия кислорода вдоль оси  $Or$  к растущим в матрице частицам оксида. Следовательно, есть все основания считать, что растворенный в меди алюминий не взаимодействует с исходной частицей  $\text{Cu}_2\text{O}$  – в противном случае на ее поверхности быстро образовался бы сплошной сферический слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и лимитирующей стадией стала бы чрезвычайно медленная диффузия кислорода через этот слой, т.е. процесс растворения  $\text{Cu}_2\text{O}$  в меди и внутреннее окисление матрицы сильно бы замедлились. Центрами зародышеобразования включений  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в медной матрице вокруг исходной частицы  $\text{Cu}_2\text{O}$ , в которой содержится растворенный алюминий, являются дефекты кристаллического строения (границы зерен и субзерен, дислокационные петли), плотность которых в механически легированных сплавах велика, а лимитирующей стадией их роста является радиальная диффузия атомов кислорода (в исходном состоянии в области  $r > R_0(t=0) = R_0^0$ , где  $R_0^0$  – исходный радиус частицы  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; концентрация кислорода равна нулю).

По мере растворения  $\text{Cu}_2\text{O}$  на ее месте остается чистая медь. Вероятно, центры зародышеобразования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в этой области (при  $r < R_0^0$ ) расположены на движущейся границе  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  (скорее всего, на тройных стыках зерен на этой

границе), а лимитирующей стадией их роста является диффузия алюминия из окружающего твердого раствора  $\text{Cu-Al}$  (подчеркнут элемент-основа сплава), поскольку в области  $r < R_0^0$  в начальный момент времени алюминий отсутствует.

Следовательно, необходимо ввести две плотности центров зародышеобразования оксида алюминия (число мест в единице объема, где могут возникать включения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):  $n_o$  в области  $r > R_0^0$  и  $n_i$  в области  $r < R_0^0$ , причем  $n_o \gg n_i$  (размерность величин  $n_i$  и  $n_o$  –  $\text{см}^{-3}$ ). Считаем, что все растущие включения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеют сферическую форму. При вышеизложенном механизме формирования зародышей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в области  $r < R_0^0$  можно пренебречь долей площади границы  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ , занятой контактной поверхностью  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Оценим характерное время диффузии атомов кислорода и алюминия в меди в пространстве между оксидными включениями, полагая, что среднее расстояние между частицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зоне внутреннего окисления порядка их размера, т.е.  $2L \approx 100$  нм (по крайней мере, вблизи исходной границы фаз 1/2, т.е. при  $r \approx R_0^0$ ). Коэффициент диффузии атомов в твердом растворе определяется по формуле Аррениуса:

$$D = D_0 \exp[-E/(RT)], \quad (2)$$

где энергия активации  $E$  и предэкспонент  $D_0$  для алюминия и кислорода в меди приведены в [17];  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Тогда при минимальной температуре отжига  $T_{\min} = 813 \text{ K}$  ( $540 \text{ }^\circ\text{C}$ )  $D_{[\text{Al}]} = 1,25 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $D_{[\text{O}]} = 8,8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ . Характерное время диффузионного массопереноса на расстояние  $L = 50 \text{ нм} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$  равно  $t_x \sim L^2/D$ , что составит  $200 \text{ с}$  ( $3,3 \text{ мин}$ ) для атомов алюминия и  $3 \cdot 10^{-5} \text{ с}$  для атомов кислорода. Следовательно, даже при малом времени отжига диффузи-

онные поля вокруг растущих включений  $\text{Al}_2\text{O}_3$  будут взаимодействовать, и этот важный фактор необходимо учесть при построении модели. Следует отметить, что из-за чрезвычайно малой растворимости кислорода в меди (формула (1)) оценка для диффузии кислорода является не совсем корректной, поскольку в выражение для диффузионного потока входит произведение коэффициента диффузии на градиент концентрации, который в данном случае будет малым, но для алюминия эта оценка вполне справедлива.

Табл. 1. Параметры диффузии атомов алюминия и кислорода в меди (в твердом растворе 2) [17]

Атом	$D^*$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$E$ , $\text{кДж/моль}$	Примечание
Al	0,61	197,5	$T = 800\text{--}1040 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{[\text{Al}]} \approx 5,3 \text{ \% масс.}$
O	$1,76 \cdot 10^{-2}$	66,94	$T = 800\text{--}1030 \text{ }^\circ\text{C}$

**Математическая формулировка модели**

**Условия растворения частицы  $\text{Cu}_2\text{O}$  (граничные условия для диффузии)**

На основании вышеизложенных физических предпосылок запишем граничные условия на поверхности  $\text{Cu}_2\text{O}$  (фаза 1)/ $\text{Cu}$ -Al (фаза 2), т.е. условия для растворения частицы  $\text{Cu}_2\text{O}$  в матрице на основе меди:

$$(\rho_1 c_{[\text{O}]}^0 - \rho_2 c_{[\text{O}2]}^0) \frac{dR_0}{dt} = \rho_2 D_{[\text{O}]} \left. \frac{\partial c_{[\text{O}]}}{\partial r} \right|_{r=R_0(t)} ; \quad (3)$$

$$\left. \frac{\partial c_{[\text{Al}]}}{\partial r} \right|_{r=R_0(t)} = 0, \quad (4)$$

где  $c_{[\text{O}]}$  и  $c_{[\text{Al}]}$  – массовая концентрация кислорода и алюминия в твердом растворе на основе  $\text{Cu}$  (фаза 2);  $r$  – радиальная координата;  $R_0(t)$  – текущая координата границы фаз 1/2;  $\rho_1 \approx 6 \text{ г/см}^3$  – плотность  $\text{Cu}_2\text{O}$  [18];  $\rho_2 = 8,93 \text{ г/см}^3$  – плотность меди [19];  $c_{[\text{O}]}^0$  и  $c_{[\text{O}2]}^0$  – равновесные массовые концентрации кислорода в  $\text{Cu}_2\text{O}$  на границе с фазой 2 соот-

ветственно ( $c_{[\text{O}]}^0 = 0,111$  – содержание кислорода в фазе 1) и в меди на границе с  $\text{Cu}_2\text{O}$  (см. рис. 1); величина  $c_{[\text{O}2]}^0$  определяется с помощью формулы (1);  $D_{[\text{O}]}$  – коэффициент диффузии кислорода в меди.

Условие (4) показывает отсутствие взаимодействия между частицей  $\text{Cu}_2\text{O}$  и атомами алюминия, растворенными в медной матрице.

На границе между сферическим макроячейками (при  $r = R_\infty$ ) ставится условие отсутствия диффузионных потоков атомов кислорода и алюминия:

$$\left. \frac{\partial c_{[\text{Al}]}}{\partial r} \right|_{r=R_\infty} = \left. \frac{\partial c_{[\text{O}]}}{\partial r} \right|_{r=R_\infty} = 0. \quad (5)$$

Начальные условия включают исходную координату границы фаз 1/2 (при  $t = 0$ ) и исходный состав диффузионной зоны:

$$\begin{aligned} R_0(t = 0) &= R_0^0; \\ c_{[\text{O}]}(r > R_0^0, t = 0) &= 0; \\ c_{[\text{Al}]}(r > R_0^0, t = 0) &= c_{[\text{Al}]}; \\ c_{[\text{Al}]}(r < R_0^0, t = 0) &= 0, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $c_{[Al]}^0$  – исходная массовая концентрация алюминия в твердом растворе (фаза 1);  $R_0^0$  – начальный радиус частицы  $Cu_2O$ .

Кроме того, следует записать выражение для числа зародышей  $n$  в единице объема, которые могут расти в диффузионной зоне  $[R_0(t), R_\infty]$ :

$$\begin{aligned} n(R_0(t) < r \leq R_0^0) &= n_i; \\ n(R_0^0 < r < R_\infty) &= n_0; \\ n_i &\ll n_0. \end{aligned} \quad (7)$$

Уравнения (3)–(7) представляют собой граничные (на краях  $r = R_0(t)$  и  $r = R_\infty$ ) и начальные условия к уравнениям диффузии кислорода и алюминия в области  $[R_0(t), R_\infty]$ , которые приведены ниже.

**Описание диффузионного массопереноса в макроэлементах**

В сферической области  $[R_0(t), R_\infty]$  протекает диффузионный массоперенос атомов кислорода и алюминия в твердом растворе и рост дисперсных включений  $Al_2O_3$ . Поскольку тройная диаграмма состояния  $Cu-Al-O$  в литературе отсутствует, а оксид алюминия является строго стехиометрической фазой, считаем, что в меди  $Al_2O_3$  (см. рис. 1, фаза 3) не растворяется. При рассматриваемых температурах и условиях процесса внутреннего окисления диффузию атомов кислорода и алюминия в частицах фазы 3 ( $Al_2O_3$ ) можно не рассматривать.

С учетом того, что дисперсные частицы фазы 3 в каждой точке оси  $Oz$  занимают некоторую объемную долю  $v = v(r)$ , которая будет уточнена ниже, массовая концентрация  $i$ -х атомов ( $i = 0$  – атомы металла-основы ( $Cu$ ),  $i = 1$  – атомы кислорода,  $i = 2$  – атомы алюминия) равна

$$c_i = \frac{[(1-v)\langle c_i \rangle + v\langle c_i^{(3)} \rangle]\mu_i}{\sum_{j=0}^2 [(1-v)\langle c_j \rangle + v\langle c_j^{(3)} \rangle]\mu_j}, \quad (8)$$

где  $\langle c_i \rangle$  и  $\langle c_i^{(3)} \rangle$  – средняя концентрация  $i$ -го элемента в твердом растворе и в фазе 3 (оксиде алюминия) соответственно;  $\mu_j$  – атомная масса.

Тогда диффузионный поток  $i$ -х атомов через единицу площади в некоторой точке оси  $Oz$  запишется в виде:

$$\begin{aligned} J_i &= -n_L(1-v) \left\langle \sum_{j=1}^2 D_{ij} \text{grad} c_j \right\rangle = \\ &= -n_L(1-v) \sum_{j=1}^2 D_{ij} \text{grad} \langle c_j \rangle; \quad i=1,2, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $n_L$  – плотность узлов кристаллической решетки;  $D_{ij}$  – парциальные коэффициенты диффузии в твердом растворе на основе меди.

При записи (7) принято допущение о том, что коэффициенты диффузии  $D_{ij}$  не зависят от концентрации, т.е.  $D_{ij} \neq D_{ij}(\langle c_k \rangle)$ .

С учетом второго закона Фика:

$$\partial c_i / \partial t = -(1/n_L) \text{div} J_i \quad (10)$$

уравнения диффузии для атомов  $O$  ( $i = 1$ ) и  $Al$  ( $i = 2$ ) в сферической симметрии запишутся в следующей форме:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [(1-v)\langle c_i \rangle + v\langle c_i^{(3)} \rangle] &= \\ = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 (1-v) \sum_{j=1}^2 D_{ij} \frac{\partial \langle c_j \rangle}{\partial r} \right]; \quad i=1,2. \end{aligned} \quad (11)$$

Поскольку  $Al_2O_3$  (фаза 3) – стехиометрическое соединение, то в (10)  $\langle c_1^{(3)} \rangle = c_{[O]3}^0 = \text{const} = 0,4706$  и  $\langle c_2^{(3)} \rangle = c_{[Al]3}^0 = \text{const} = 0,5294$  – массовые концентрации кислорода и алюминия в фазе 3 ( $Al_2O_3$ ). Тогда (11) принимает вид:

$$\begin{aligned} (1-v) \frac{\partial \langle c_i \rangle}{\partial t} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 (1-v) \sum_{j=1}^2 D_{ij} \frac{\partial \langle c_j \rangle}{\partial r} \right] - \\ - (c_{i3}^0 - \langle c_i \rangle) \frac{\partial v}{\partial t}; \quad i=1,2 \quad (1 \equiv O, 2 \equiv Al). \end{aligned} \quad (12)$$

Для сферической макроячейки (см. рис. 1) в любой точке оси  $Og$  объемная доля сферических частиц фазы 3 с радиусом  $r_3$  составит:

$$v = \frac{4}{3} \pi r_3^3 n, \quad (13)$$

где  $n$  – плотность зародышей фазы 3, определенная формулой (7).

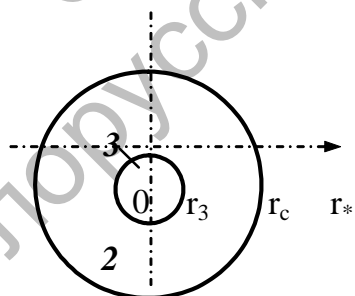
Для полной формулировки модели необходимо получить уравнения, описывающие рост дисперсных частиц фазы 3 (оксида алюминия) в медной матрице вокруг растворяющейся частицы фазы 1 ( $Cu_2O$ ), т.е. зависимость их радиуса  $r_3$  от времени.

#### Рост дисперсной частицы оксида алюминия в микроячейке

Разобьем весь объем макроячейки вокруг включения фазы 1 (т.е. твердый раствор на основе меди) на сферические микроячейки, в центре каждой из которых находится частица  $Al_2O_3$ . Радиус ячейки  $r_c$  равен половине расстояния между центрами дисперсных частиц оксида алюминия (рис. 2). Величина  $r_c$  определяется из условия, что вся сферическая область фазы 2 ( $r \in [R_0(t), R_\infty)$ ) занята микроячейками, тогда

$$\begin{aligned} r_c(R_0(t) < r \leq R_0) &= r_c^{(i)} = [3/(4\pi n_i)]^{1/3}; \\ r_c(R_0 < r < R_\infty) &= r_c^{(o)} = [3/(4\pi n_o)]^{1/3}. \end{aligned} \quad (14)$$

а)



б)

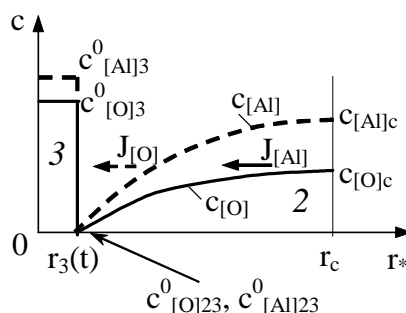


Рис. 2. Схема микроячейки (а) и диффузии атомов кислорода и алюминия (б) в медной матрице (фаза 2) при росте включения  $Al_2O_3$  (фаза 3)

Рост (или растворение) сферической частицы  $Al_2O_3$  в микроячейке определяется из условия баланса массы на поверхности частицы  $r^* = r_3(t)$  (см. рис. 2):

$$\begin{aligned} 4\pi r_3^2 (\rho_3 c_{i3}^0 - \rho_2 c_{i23}^0) \frac{dr_3}{dt} &= -\rho_2 J_i \Big|_{r^*=r_3(t)}; \\ i &= 1, 2, \end{aligned} \quad (15)$$

где  $c_{i23}^0$  – равновесная концентрация  $i$ -го элемента (Al или O) в фазе 2 на границе с фазой 3 ( $Al_2O_3$ ). Здесь диффузионный поток  $J_i$  через сферическую поверхность радиуса  $r^*$  определяется в виде:

$$J_i = -4\pi r_*^2 \sum_{j=1}^2 D_{ij} \frac{\partial c_j}{\partial r_*}; \quad i = 1, 2. \quad (16)$$

Как отмечено выше, в рассматриваемой ситуации характерное время диффузионного массопереноса атомов алюминия на расстояние порядка дистанции между дисперсными включениями  $Al_2O_3$  мало. Тогда для описания диффузии в сферической микроячейке можно принять квазистационарное приближение:

$$\begin{aligned} \partial J_i / \partial r_* &= 0 \quad \text{или} \quad J_i = \text{const}; \\ r_3(t) < r_* < r_c; \quad i &= 1, 2. \end{aligned} \quad (17)$$

Вводя обозначение

$$A_i = 4\pi r_*^2 \frac{\partial c_i}{\partial r_*}; \quad i = 1, 2, \quad (18)$$

перепишем (16) в виде:

$$J_i = - \sum_{j=1}^2 D_{ij} A_j = \text{const}; \quad i = 1, 2. \quad (19)$$

Тогда из (19) следует, что  $A_1 = \text{const}$ ,  $A_2 = \text{const}$  и (18) можно проинтегрировать от  $r_3(t)$  до  $r_c$ . В результате получим:

$$A_i = 4\pi(c_{ic} - c_{i23}^0)/(1/r_3(t) - 1/r_c); \quad i = 1, 2, \quad (20)$$

где  $c_{ic} = c_i(r_c)$  – массовая концентрация  $i$ -го элемента на границе ячейки  $r_* = r_c$  (см. рис. 2).

Интегрируя выражение (18) от  $r_3(t)$  до текущей координаты  $r$  с учетом формулы (20), получим выражение для профиля концентрации  $i$ -го элемента в ячейке:

$$c_i(r) = c_{i23}^0 + A_i(1/r_3(t) - 1/r)/(4\pi); \quad i = 1, 2. \quad (21)$$

Вместо того, чтобы ставить условие отсутствия диффузионного взаимодействия между отдельными микроячейками:

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial r_*} \right|_{r_*=r_3(t)} = 0; \quad i = 1, 2, \quad (22)$$

которое применимо только для гомогенного сплава с редко расположенными включениями [20], будем использовать приближение самосогласованного поля (mean-field approximation) для концентрации. Средняя концентрация  $i$ -го элемента в микроячейке определяется интегрированием от  $r_3(t)$  до  $r_c$ . Для того чтобы связать макроскопические параметры с микроскопическими (и тем самым избавиться от концентрации на границе микроячейки  $c_{ic}$ ), приравняем среднюю концентрацию диффундирующего элемента  $\langle c_i \rangle$ , входящую в уравнение диффузионного мас-

сопереноса в микроячейке (12), к среднему составу микроячейки:

$$\frac{4}{3} \pi (r_c^3 - r_3^3(t)) \langle c_i \rangle = \int_{r_3(t)}^{r_c} 4\pi r^2 c_i(r_*) dr_*; \quad i = 1, 2. \quad (23)$$

Из (23) с учетом формул (21) и (20) получим:

$$\langle c_i \rangle - c_{i23}^0 = \frac{c_{ic} - c_{i23}^0}{1 - r_3(t)/r_c} W; \quad i = 1, 2; \quad (24)$$

$$W = 1 - \frac{3(1 + r_3(t)/r_c)r_3(t)/r}{2[1 + r_3(t)/r_c + (r_3(t)/r_c)^2]}. \quad (25)$$

Здесь величина  $W$  характеризует диффузионное взаимодействие дисперсных оксидных частиц; при их малых размерах ( $r_3 \ll r_c$ )  $W \rightarrow 1$ .

Тогда из (15), (18), (20), (24) и (25) следует уравнение для кинетики роста оксидного включения в микроячейке:

$$\begin{aligned} & (\rho_3 c_{i3}^0 - \rho_2 c_{i23}^0) W r_3 \frac{dr_3}{dt} = \\ & = \rho_2 \sum_{j=1}^2 D_{ij} (\langle c_j \rangle - c_{j23}^0); \\ & i = 1, 2 \quad (1 \equiv O, 2 \equiv Al), \quad (26) \end{aligned}$$

которое может быть решено численно относительно  $r_3$ .

### Заключение

Сформулированная нелинейная задача (12), (13), (25), (26) с граничными и начальными условиями (3)–(7) представляет собой математическое описание растворения сферических включений фазы 1 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) в медной матрице, сопровождающееся ростом дисперсных частиц фазы 3 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) вокруг бывшего включения оксида меди. Задача является нелинейной, и ее решение может быть найдено только с использованием численных методов.



Алгоритм численного решения основан на конечно-разностных методах для уравнений в частных производных параболического типа. На данном шаге по времени вначале решаются (26), (25) методом Рунге-Кутты. Затем вычисляется объемная доля фазы 3 по формуле (13) и решается диффузионное уравнение (12) по чисто неявной консервативной конечно-разностной схеме, построенной с помощью интегро-интерполяционного метода Самарского [21, 22]. Далее определяется диффузионный поток на границе  $r = R_0(t)$  и решается (3), чтобы определить новое положение границы фаз 1 и 2. После этого решение уточняется в итерационном цикле, который продолжается до достижения заданной точности по концентрации и координате границы фаз 1/2. После этого происходит переход на следующий слой по времени.

Поскольку сформулированная задача является нетривиальной, ее численное решение представляет собой достаточно сложную проблему и будет выполнено в процессе дальнейшей работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Витязь, П. А.** Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди / П. А. Витязь, Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. – Минск : Беларуская навука, 1998. – 352 с.
2. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Ф. Г. Ловшенко [и др.]. – М.–Гомель : Энергоатомиздат, 2004. – 350 с.
3. Наноконпозиционные машиностроительные материалы : опыт разработки и применения / Ф. Г. Ловшенко [и др.]. – Гродно : ГрГУ, 2006. – 403 с.
4. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения : справочник / И. М. Федорченко [и др.] ; отв. ред. И. М. Федорченко. – Киев : Наукова думка, 1985. – 624 с.
5. **Портной, К. И.** Дисперсноупрочненные материалы / К. И. Портной, Б. Н. Бабич. – М. : Металлургия, 1974. – 200 с.
6. Композиционные материалы : справочник / Под ред. Д. М. Карпиноса. – Киев : Наукова думка, 1985. – 592 с.
7. **Данелия, В. П.** Внутренне-окисленные сплавы / В. П. Данелия, В. М. Розенберг. – М. : Металлургия, 1978. – 232 с.
8. **Коротаев, А. Д.** Дисперсное упрочнение тугоплавких материалов / А. Д. Коротаев, А. Н. Тюменцев, В. Ф. Суховаров. – Новосибирск : Наука, 1989. – 209 с.
9. **Guan, S. W.** Internal oxidation of ternary alloys. Part I : Kinetics in the absence of an external scale / S. W. Guan, H. C. Yi, W. W. Smeltzer // Oxidation of Metals. – 1994. – V. 41, № 5–6. – P. 377–387.
10. **Li, Y.** A local equilibrium model for internal oxidation / Y. Li, J. E. Morral // Acta Materialia. – 2002. – V. 50, № 14. – P. 3683–3691.
11. The effect of supersaturation on the internal oxidation of binary alloys / F. Gesmundo [etc.] // Oxidation of Metals. – 1998. – V. 49, № 3–4. – P. 237–260.
12. **Исаков, М. Г.** Кинетика формирования двухфазных областей в диффузионной зоне. 1. Условия образования зоны типа внутреннего окисления и основные уравнения кинетической теории этого процесса / М. Г. Исаков, Г. В. Щербединский // Металлофизика. – 1984. – Т. 6, № 5. – С. 28–37.
13. **Абрамов, Г. С.** Кинетика формирования двухфазных областей в диффузионной зоне. 2. Внутреннее окисление бинарных сплавов / Г. С. Абрамов, М. Г. Исаков, Г. В. Щербединский // Металлофизика. – 1985. – Т. 7, № 3. – С. 63–69.
14. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди : справочник / Под ред. М. Е. Дрица. – М. : Наука, 1979. – 248 с.
15. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed / T. B. Massalski [et al.]. – ASM International : Materials Park, OH, 1990. – 1824 с.
16. **Фромм, Е.** Газы и углерод в металлах / Е. Фромм, Е. Гебхардт. – М. : Металлургия, 1980. – 712 с.
17. **Смитлз, К. Дж.** Металлы : справочник : пер. с англ. / К. Дж. Смитлз. – М. : Металлургия, 1980. – 447 с.
18. Химическая энциклопедия. – М. : Советская энциклопедия, 1964. – Т. 3. – 1054 с.
19. Таблицы физических величин / Под ред. И. К. Кикоина. – М. : Атомиздат, 1976. – 1008 с.
20. **Любов, Б. Я.** Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах / Б. Я. Любков. – М. : Наука, 1981. – 296 с.
21. **Самарский, А. А.** Введение в теорию разностных схем / А. А. Самарский. – М. : Наука, 1971. – 552 с.
22. **Калиткин, Н. Н.** Численные методы / Н. Н. Калиткин. – М. : Наука, 1978. – 512 с.

Белорусско-Российский университет  
Материал поступил 11.10.2006

**G. F. Lovshenko, B. B. Khina**  
**Macrokinetic mathematic model**  
**for inner oxidation of the alloys**  
**based on copper while annealing**  
**mechanically alloyed compositions**  
**of Cu–Al–CuO system**  
Belarusian-Russian University

Macrokinetic mathematic model for inner oxidation of the alloys based on copper while annealing mechanically alloyed compositions of Cu–Al–CuO system has been presented.

Электронная библиотека  
Белорусско-Российского университета