

УДК 621.762:669.71

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

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИОННОГО РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МЕДНОЙ МАТРИЦЕ И РОСТА ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ УПРОЧНЯЮЩЕЙ ФАЗЫ

Разработан численный метод решения новой, нетривиальной задачи о внутреннем окислении в трехкомпонентной системе – диффузионно-контролируемое растворение сферического включения оксида меди Cu_2O в твердом растворе $\text{Cu}(\text{Al})$, сопровождающееся образованием и ростом дисперсных частиц упрочняющей фазы (оксида Al_2O_3) в медной матрице в процессе отжига. Разработанная математическая модель позволяет оценить время полного растворения частиц Cu_2O , которые являются источником кислорода при внутреннем окислении, а также оценить размер и пространственное распределение дисперсных включений упрочняющей фазы (Al_2O_3) в матрице.

Уточненная математическая формулировка задачи

Математическая модель о диффузионно-контролируемом растворении сферического включения оксида меди Cu_2O в матрице твердого раствора $\text{Cu}-\text{Al}$ (задача типа внутреннего окисления в трехкомпонентной системе) имеет следующий вид [1]. В твердом растворе на основе меди (фаза 2) в сферической области $[R_0(t), R_\infty]$ протекает диффузионный массоперенос атомов кислорода и алюминия и рост дисперсных включений стехиометрического соединения Al_2O_3 (фаза 3). Диффузия в фазе 2 описывается уравнением

$$(1-v) \frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 (1-v) \sum_k D_{ik} \frac{\partial c_k}{\partial r} \right] - (c_{[i]3}^0 - c_i) \frac{\partial v}{\partial t}; \quad i, k \equiv \text{O, Al}, \quad (1)$$

где v – объемная доля включений фазы 3 (Al_2O_3); r – радиальная координата; c_i , $i \equiv \text{O, Al}$ – массовая концентрация диффундирующих элементов в фазе 2; D_{ik} – коэффициенты диффузии в фазе 2 с учетом перекрестного влияния диффузионных потоков атомов O и Al ; $c_{[i]3}^0$ – массовая концентрация i -го элемента в фазе 3, т. е. в соединении Al_2O_3 ($c_{[\text{O}]3}^0 = 0,4706$, $c_{[\text{Al}]3}^0 = 0,5294$).

Растворение сферического включения фазы 1 (Cu_2O) в медной матрице определяется диффузионным отводом ато-

мов кислорода от поверхности Cu_2O вглубь твердого раствора (фазы 2). Поэтому к уравнению (1) ставится граничное условие на поверхности 2/1 (т. е. при $r = R_0(t)$) в виде диффузионной задачи Стефана:

$$[(\rho_1/\rho_2)c_{[\text{O}]1}^0 - c_{[\text{O}]21}^0] \frac{dR_0}{dt} = -J_{\text{O}}|_{R_0(t)};$$

$$J_{\text{O}} = - \sum_j D_{\text{O}k} \frac{\partial c_k}{\partial r}; \quad k \equiv \text{O, Al}, \quad (2)$$

где $c_{[\text{O}]1}^0$ – массовая концентрация кислорода в фазе 1 (Cu_2O) на границе с фазой 2 ($c_{[\text{O}]1}^0 = 0,111$); $c_{[\text{O}]21}^0$ – равновесная массовая концентрация кислорода в твердом растворе (фаза 2) на границе с Cu_2O ; $R_0(t)$ – текущая координата границы фаз 2/1; ρ_1 – плотность Cu_2O ($\rho_1 \approx 6$), г/см^3 ; ρ_2 – плотность меди ($\rho_2 = 8,93$), г/см^3 ; $J_{\text{O}}|_{R_0(t)}$ – диффузионный поток кислорода в фазе 2 на границе 2/1.

Для атомов алюминия на движущейся границе $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ (т. е. 2/1) возможны два варианта. Исходя из условия термодинамического равновесия, на ней должна постоянно поддерживаться равновесная концентрация алюминия $c_{[\text{Al}]21}^0$, которая близка к нулю:

$$c_{\text{Al}}|_{R_0(t)} = c_{[\text{Al}]21}^0. \quad (3)$$

Однако применительно к уравнению диффузии (2) выражение (3) означает, что

на границе 2/1 происходит постоянный «отсос» атомов Al из твердого раствора, что приводит к нарушению закона сохранения массы. Алюминий практически нерастворим в оксиде меди Cu₂O (фаза 1), поэтому на границе фаз Cu/Cu₂O для диффузии атомов алюминия необходимо поставить условие II рода (равенство нулю потока Al), которое означает отсутствие взаимодействия между частицей Cu₂O и атомами алюминия, растворенными в медной матрице:

$$J_{Al}|_{R_0(t)} = - \sum_k D_{Alk} \left. \frac{\partial c_k}{\partial r} \right|_{r=R_0(t)} = 0; \quad k \equiv O, Al. \quad (4)$$

На внешней границе сферической области $r = R_\infty$ задается условие симметрии, т. е. отсутствие диффузионных потоков атомов кислорода и алюминия:

$$\left. \frac{\partial c_{Al}}{\partial r} \right|_{r=R_\infty} = \left. \frac{\partial c_O}{\partial r} \right|_{r=R_\infty} = 0; \quad J_{Al}|_{r=R_\infty} = J_O|_{r=R_\infty} = 0. \quad (5)$$

Таким образом, к уравнению диффузии (1) ставятся нетривиальные граничные условия (2), (4) и (5).

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

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

где c_{Al}^0 – исходная концентрация алюминия в твердом растворе на основе меди (фаза 1), которая близка к пределу растворимости; R_0^0 – начальный радиус частицы Cu₂O.

Коэффициенты диффузии определяются по закону Аррениуса:

$$D = D_0 \exp[-E/(RT)], \quad (7)$$

где E – энергия активации; D_0 – предэк-

спонент; R – универсальная газовая постоянная. Значения E и D_0 для самодиффузии алюминия и кислорода в меди приведены в справочной литературе [2].

В любой точке оси Or объемная доля сферических частиц фазы 3 (v) и ее производная по времени имеют вид:

$$v = \frac{4}{3} \pi R_3^3 n; \quad \frac{\partial v}{\partial t} = 4 \pi R_3^2 n \frac{dR_3}{dt}, \quad (8)$$

где n – число зародышей фазы 3 (Al₂O₃) в единице объема; R_3 – их локальный радиус в данный момент времени, $R_3 = R_3(r, t)$.

Рост сферической частицы Al₂O₃ в твердом растворе, т.е. зависимость $R_3(t)$ определяется из условия баланса массы на поверхности частицы

$$\begin{aligned} (\rho_3 c_{[i]3}^0 - \rho_2 c_{[i]23}^0) W R_3 \frac{dR_3}{dt} &= \\ &= -\rho_2 J_i' = \rho_2 \sum_k D_{ik} (c_k - c_{[k]23}^0); \end{aligned} \quad i, k \equiv O, Al, \quad (9)$$

где $c_{[i]23}^0$ – равновесная концентрация i -го элемента (Al или O) в фазе 2 на границе с фазой 3 (Al₂O₃); J_i' – диффузионный поток i -го элемента в окрестности частицы Al₂O₃; ρ_3 – плотность фазы 3 (Al₂O₃) ($\rho_3 = 3,96$), г/см³.

В уравнении (9) величина W , характеризующая диффузионное взаимодействие дисперсных оксидных частиц в матрице твердого раствора, имеет вид:

$$\begin{aligned} W &= 1 - \frac{3(1 + R_3(t)/R_c) R_3(t)/R_c}{2[1 + R_3(t)/R_c + (R_3(t)/R_c)^2]} = \\ &= \frac{(2 - R_3(t)/R_c) - (R_3(t)/R_c)^2}{2[1 + R_3(t)/R_c + (R_3(t)/R_c)^2]}, \end{aligned} \quad (10)$$

где R_c – радиус микрочаеики в твердом растворе 2, в которой растет включение фазы 3.

Величина R_c определяется по формуле

$$R_c = [3/(4\pi n)]^{1/3}. \quad (11)$$

Поскольку Al₂O₃ (фаза 3) – стехио-

метрическое соединение, для роста этих частиц в фазе 2 на границе 2/3 должно выполняться следующее простое соотношение для диффузионных потоков атомов Al и O:

$$J'_{Al} / J'_O = c^0_{[Al]3} / c^0_{[O]3}. \quad (12)$$

Однако в различных областях матрицы твердого раствора 2 из-за разных концентраций алюминия и кислорода это условие не соблюдается, т.е. рост может лимитироваться потоком либо атомов O, либо атомов Al, в зависимости от того, который из них оказывается меньше в данной точке оси Or. Тогда, суммируя по i в уравнении (9), получим

$$[(\rho_3 / \rho_2 - (c^0_{[O]23} + c^0_{[Al]23}))Wr_3 \frac{dr_3}{dt} = \begin{cases} -J'_{Al}(1 + c^0_{[O]3} / c^0_{[Al]3}) & \text{при } |J'_{Al}| < |J'_O| \\ -J'_O(1 + c^0_{[Al]3} / c^0_{[O]3}) & \text{при } |J'_O| < |J'_{Al}| \end{cases}, \quad (13)$$

где

$$J'_i = - \sum_k D_{ik} (c_k - c^0_{[k]23}); \quad i, k \equiv O, Al. \quad (14)$$

Обыкновенное дифференциальное уравнение (13) совместно с выражением (10) для величины W может быть решено численно (например, методом Рунге-Кутты) относительно r_3 в каждой точке оси Or. Но прежде всего необходимо решить уравнение диффузии (1) с граничными условиями (2), (4), (5) и начальными условиями (6). Поскольку сформулированная задача является существенно нелинейной, ее решение может быть найдено только с использованием численных (конечно-разностных) методов.

Диффузионная задача в матричном безразмерном виде

Для численного решения запишем уравнение диффузии (1) в матричном виде:

$$(1-v) \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 (1-v) D \frac{\partial C}{\partial r} \right] - (C_3^0 - C) \frac{\partial v}{\partial t}, \quad (15)$$

где C – вектор концентраций диффундирующих элементов в фазе 2, $C = (c_O \ c_{Al})^T$; C_3^0 – вектор концентраций элементов в фазе 3 (Al_2O_3), $C_3^0 = (c^0_{[O]3} \ c^0_{[Al]3})^T$; D – матрица коэффициентов диффузии в фазе 2, $D = (D_{ik})$, $i, k \equiv O, Al$; T – символ транспонирования.

Задачу необходимо обезразмерить. Для этого зададим масштабы величин: D_0 – характерное значение коэффициента диффузии при температуре отжига; $L \sim R_\infty$ – характерное расстояние; t_0 – характерное время диффузии, $t_0 = L^2 / D_0$. Тогда, вводя безразмерные переменные и параметры:

$$\begin{aligned} \tau &= t / t_0; & x &= r / L; \\ r_0 &= R_0 / L; & r_3 &= R_3 / L; \\ r_c &= R_c / L; & D &= D / D_0; \\ m &= D_0 t_0 / L^2, \end{aligned} \quad (16)$$

запишем уравнение (15) в безразмерном виде:

$$(1-v) \frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{m}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left[x^2 (1-v) \bar{D} \frac{\partial C}{\partial x} \right] - (C_3^0 - C) \frac{\partial v}{\partial \tau}. \quad (17)$$

Перепишем уравнение (17) в виде, включающем диффузионные потоки:

$$x^2 (1-v) \frac{\partial C}{\partial \tau} = - \frac{\partial \bar{J}}{\partial x} - x^2 (C_3^0 - C) \frac{\partial v}{\partial \tau}; \quad (18)$$

$$\bar{J} = - m x^2 (1-v) \bar{D} \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (19)$$

где \bar{J} – вектор безразмерных диффузионных потоков атомов O и Al, $\bar{J} = (\bar{J}_O - \bar{J}_{Al})^T$.

Тогда граничные условия (2) и (4) целесообразно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} r_0^2 (1-v(r_0)) [(\rho_1 / \rho_2) c^0_{[O]1} - c^0_{[O]21}] \frac{dr_0}{dt} &= \\ = -\bar{J}_O \Big|_{x=r_0(\tau)}; \end{aligned} \quad (20)$$

$$\bar{J}_{Al} \Big|_{x=r_0(\tau)} = 0. \quad (21)$$

Построение разностной схемы

Для численного решения задачи воспользуемся конечно-разностными методами решения нелинейных уравнений в частных производных параболического типа [3–5].

В области пространства $r_0 \leq x \leq R_\infty/L$ построим неравномерную сетку $\{x_i, i = 1, \dots, N\}$ с переменным шагом $h_i, i = 1, \dots, N-1$ по координате x . Точка x_1 соответствует $r_0(\tau)$ – текущей координате границы фаз 2/1, а точка $x_N = R_\infty / L$ – правому краю сферической области. Вместо непрерывного времени τ введем дискретное τ_j с переменным шагом $\Delta\tau_j$. Перейдем от непрерывных функций C, v и \bar{D} к дискретным, заданным на этой сетке.

Для построения разностных аналогов уравнений (18)–(21) воспользуемся универсальным интегроинтерполяционным методом, или методом баланса [3–5], который обеспечивает выполнение условия сохранения массы, лежащего в основе уравнения диффузии, на дискретной сетке.

Разностная аппроксимация диффузионного уравнения

Проинтегрируем уравнение диффузии (18) по элементарной ячейке пространственной сетки, т. е. от $x_{i-1/2}$ до $x_{i+1/2}$:

$$\int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} x^2(1-v) \frac{\partial C}{\partial \tau} dx = \bar{J}|_{x_{i-1/2}} - \bar{J}|_{x_{i+1/2}} - \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} x^2(C_3^0 - C) \frac{\partial v}{\partial \tau} dx; \quad \bar{J}|_{x_{i\pm 1/2}} \equiv \bar{J}_{i\pm 1/2}. \quad (22)$$

Аппроксимируем интегралы в уравнении (22) простыми квадратурными формулами и возьмем чисто неявную разностную схему:

$$\int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} x^2(1-v) \frac{\partial C}{\partial \tau} dx \approx \frac{1}{3}(1-v_i^{j+1}) \times \frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\Delta\tau_j} \cdot (x_{i+1/2}^3 - x_{i-1/2}^3); \quad (23)$$

$$\int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} x^2(C_3^0 - C) \frac{\partial v}{\partial \tau} dx \approx \frac{1}{3}(C_3^0 - C) \times \frac{v_i^{j+1} - v_i^j}{\Delta\tau_j} \cdot (x_{i+1/2}^3 - x_{i-1/2}^3). \quad (24)$$

Поскольку $x_{i+1/2} = x_i + h_i / 2, x_{i-1/2} = x_i - h_{i-1} / 2$, последний множитель в правой части выражений (23) и (24) выразится в виде:

$$x_{i+1/2}^3 - x_{i-1/2}^3 = \frac{3}{2}x_i^2(h_i + h_{i-1}) + \frac{3}{4}x_i(h_i^2 - h_{i-1}^2) + \frac{1}{8}(h_i^3 + h_{i-1}^3) \approx \frac{3}{2}x_i^2(h_i + h_{i-1}) \quad (25)$$

(с точностью до членов первого порядка малости).

С учетом выражения (25) интегралы (23) и (24) запишутся как

$$\int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} x^2(1-v) \frac{\partial C}{\partial \tau} dx \approx x_i^2(1-v_i^{j+1}) \times (C_i^{j+1} - C_i^j) \cdot \frac{h_i + h_{i-1}}{2\Delta\tau_j}; \quad (26)$$

$$\int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} x^2(C_3^0 - C) \frac{\partial v}{\partial \tau} dx \approx x_i^2(C_3^0 - C) \times (v_i^{j+1} - v_i^j) \cdot \frac{h_i + h_{i-1}}{2\Delta\tau_j}. \quad (27)$$

Для определения конечно-разностных выражений для потока $\bar{J}_{i-1/2}$, входящего в уравнение (22), проинтегрируем формулу (19) от $x-1$ до x :

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} \bar{J} dx = -m \int_{x_{i-1}}^{x_i} x^2(1-v) \bar{D} \frac{\partial C}{\partial x} dx. \quad (28)$$

Аппроксимируя интегралы, входящие в формулу (28), получим

$$\bar{J}_{i-1/2} h_{i-1} \approx -m(1-v_{i-1/2}^{j+1}) \bar{D}_{i-1/2}^{j+1} \int_{x_{i-1}}^{x_i} x^2 dC. \quad (29)$$

Интеграл в правой части выражения (29) определим методом интегрирования по частям:

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} x^2 dC = x_i^2 C_i^{j+1} - x_{i-1}^2 C_{i-1}^{j+1} - \int_{x_{i-1}}^{x_i} C dx^2 \approx x_i^2 C_i^{j+1} - x_{i-1}^2 C_{i-1}^{j+1} - C_{i-1/2} (x_i^2 - x_{i-1}^2). \quad (30)$$

В силу непрерывности диффузионного потока $C_{i-1/2} \approx (C_{i-1} + C_i) / 2$. Последний член в правой части формулы (30) имеет вид:

$$x_i^2 - x_{i-1}^2 = 2x_i h_{i-1} - h_{i-1}^2 \approx 2x_i h_{i-1} \quad (31)$$

(с точностью до членов первого порядка малости).

Тогда из формул (29)–(31) получим выражение для диффузионного потока $\bar{J}_{i-1/2}$:

$$\bar{J}_{i-1/2} = -x_i^2 m (1 - v_{i-1/2}^{j+1}) \bar{D}_{i-1/2}^{j+1} \times \frac{C_i^{j+1} - C_{i-1}^{j+1}}{h_{i-1}} \frac{x_{i-1}}{x_i}. \quad (32)$$

Интегрируя формулу (19) от x до $x+1$ и проводя аналогичные выкладки, получим выражение для потока $\bar{J}_{i+1/2}$:

$$\bar{J}_{i+1/2} = -x_i^2 m (1 - v_{i+1/2}^{j+1}) \times \bar{D}_{i+1/2}^{j+1} \frac{C_{i+1}^{j+1} - C_i^{j+1}}{h_i} \frac{x_{i+1}}{x_i}. \quad (33)$$

Значения функции v в полужелтых точках определяются как полусумма значений в соседних целых точках: $v_{i\pm 1/2} = (v_i + v_{i\pm 1})/2$. Для коэффициентов диффузии, зависящих от концентрации, аналогичные величины определяются по следующей формуле [3, 5, 6]:

$$\bar{D}_{i\pm 1/2}^{j+1} = \bar{D} \left((C_i^{j+1} + C_{i\pm 1}^{j+1}) / 2 \right). \quad (34)$$

Введем обозначения:

$$G_{i\pm 1/2}^{j+1} = \frac{1 - v_{i\pm 1/2}^{j+1}}{1 - v_i^{j+1}} \bar{D}_{i\pm 1/2}^{j+1};$$

$$f_i^{j+1} = \frac{v_i^{j+1} - v_i^j}{1 - v_i^{j+1}}; \quad \omega_i = \frac{h_i}{h_{i-1}};$$

$$\tilde{h}_i = \frac{h_i + h_{i-1}}{2}; \quad \sigma_i = \frac{\tilde{h}_i h_i}{2\Delta\tau_j}. \quad (35)$$

Подставляя выражения (26), (27), (32) и (33) в формулу (22) и используя обозначения (35), после преобразований получим разностную схему для внутренних точек сетки, которую запишем в каноническом трехточечном виде:

$$A_i^{j+1} C_{i-1}^{j+1} - B_i^{j+1} C_i^{j+1} + \Gamma_i^{j+1} C_{i+1}^{j+1} = \Delta_i^{j+1};$$

$$i = 2, \dots, N-1, \quad (36)$$

где

$$A_i^{j+1} = m \omega_i x_{i-1} G_{i-1/2}^{j+1}; \quad \Gamma_i^{j+1} = m x_{i+1} G_{i+1/2}^{j+1};$$

$$B_i^{j+1} = A_i^{j+1} + \Gamma_i^{j+1} + \sigma_i x_i (1 - f_i^{j+1}) E;$$

$$\Delta_i^{j+1} = \sigma_i x_i (f_i^{j+1} C_3^0 - C_i^j), \quad (37)$$

где E – единичная диагональная матрица: $E = (e_{ik})$, $e_{ik} = \delta_{ik}$, где δ_{ik} – символ Кронекера (1 – при $i = k$, 0 – при $i \neq k$).

Тем самым уравнения диффузии (18) аппроксимированы конечными разностями.

Разностная аппроксимация граничных условий

Поскольку диффузионные потоки в разностном виде $J_{i\pm 1/2}$ заданы в полужелтых точках (формулы (32), (33)), для аппроксимации граничных условий необходимо определить потоки в точках $i = 1$ и $i = N$.

В точке N , т. е. на границе сферической области $x_N = R_\infty / L$, поставлено условие (5). Выразим связь между потоками в точках N и $N-1/2$ путем разложения в ряд Тейлора, ограничиваясь членами 1-го порядка малости:

$$\bar{J}_{N-1/2} = \bar{J}_N - \frac{h_{N-1}}{2} \frac{\partial \bar{J}}{\partial x} \Big|_{x_N} = 0, \quad (38)$$

где поток $\bar{J}_{N-1/2}$ задан формулой (32), в которой надо положить $i = N$.

Из уравнения (18)

$$\left. \frac{\partial \bar{J}}{\partial x} \right|_{x_N} = -x_N^2 \left[(1 - v_N) \left. \frac{\partial C}{\partial \tau} \right|_{x_N} + (C_3^0 - C_N) \left. \frac{\partial v}{\partial \tau} \right|_{x_N} \right]. \quad (39)$$

Аппроксимируем производные в точке N в выражении (39):

$$\left. \frac{\partial C}{\partial \tau} \right|_{x_N} = \frac{C_N^{j+1} - C_N^j}{\Delta \tau_j}, \quad \left. \frac{\partial v}{\partial \tau} \right|_{x_N} = \frac{v_N^{j+1} - v_N^j}{\Delta \tau_j}. \quad (40)$$

Используя (38)–(40) и (32) и вводя обозначение $\sigma_N = h_{N-1}^2 / (2\Delta \tau_j)$, получим разностную аппроксимацию граничного условия в точке $i = N$, которую запишем в удобном для последующего анализа двухточечном виде:

$$[m x_{N-1} G_{N-1/2}^{j+1} + \sigma_N x_N (1 - f_N^{j+1}) E] C_N^{j+1} = m x_{N-1} G_{N-1/2}^{j+1} C_{N-1}^{j+1} + \sigma_N x_N (C_N^j - f_N^{j+1} C_3^0). \quad (41)$$

Необходимо представить в разностном виде условия (20) и (21) на границе фаз 2/1. Связь между известным диффузионным потоком в точке $i = 1\frac{1}{2}$ (формула (33)) и неизвестным потоком в точке $i = 1$ определим аналогично выражению (38) с помощью разложения в ряд Тейлора:

$$\bar{J}_{1\frac{1}{2}} = \bar{J}_1 + \frac{h_1}{2} \left. \frac{\partial \bar{J}}{\partial x} \right|_{x_1} = 0. \quad (42)$$

Используя уравнения (39) и (40), в которых x_N надо заменить на x_1 , из выражений (42) и (33), вводя параметр $\sigma_1 = h_1^2 / (2\Delta \tau_j)$ и применяя обозначения (35), получим в точке $i = 1$ разностную аппроксимацию вектора диффузионных потоков \bar{J}_1 , которую удобно записать в виде:

$$\frac{x_1 h_1}{1 - v_1^{j+1}} \bar{J}_1 = -x_1^2 m G_{1\frac{1}{2}}^{j+1} \cdot (C_2^{j+1} - C_1^{j+1}) x_2 + x_1^3 \sigma_1 (C_1^{j+1} - C_1^j) + x_1^3 \sigma_1 f_1^{j+1} (C_3^0 - C_1^{j+1}), \quad (43)$$

где G – матрица размером 2×2 ; C – вектор концентраций в фазе 2, $C = (c_O \ c_{Al})^T$; J – вектор размера 2.

На движущейся границе фаз 2/1 $x = r_0(\tau)$, т. е. в точке $i = 1$ ($x = x_1$), как видно из условия (20), поддерживается постоянная концентрация кислорода, соответствующая равновесному пределу растворимости кислорода в Cu. Тогда в дискретном виде запишем

$$c_{O,1}^{j+1} = c_{O,1}^j = c_{[O]21}^0. \quad (44)$$

Выразив из (43) поток атомов кислорода, подставим его в граничное условие (20). С учетом (44) и помня, что $h_1 = x_2 - x_1$, получим дифференциально-разностное уравнение

$$\begin{aligned} & \frac{x_1 (x_2 - x_1)^2}{2\Delta \tau} f_1^{j+1} (c_{[O]3}^0 - c_{[O]21}^0) + \\ & + x_1 (x_2 - x_1) \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} c_{[O]1}^0 - c_{[O]21}^0 \right) \frac{dx_1}{d\tau} = \\ & = x_2 m [G_{(OO),1\frac{1}{2}}^{j+1} (c_{O,2}^{j+1} - c_{[O]21}^0) + \\ & + G_{(OAl),1\frac{1}{2}}^{j+1} (c_{Al,2}^{j+1} - c_{Al,1}^{j+1})], \quad (45) \end{aligned}$$

где $G_{(ik),1\frac{1}{2}}^{j+1}$; $i, k \equiv O, Al$ – соответствующий компонент матрицы G в полуцелой точке $1\frac{1}{2}$ на $(j+1)$ -м слое по времени.

Решая уравнение (45), получим новую координату границы фаз 2 и 1 на $(j+1)$ -м слое – величину x_1^{j+1} .

Далее, из (43) с использованием (44) выразим поток атомов Al и, подставив его в граничное условие (21), получим разностную аппроксимацию условия по алюминию на границе фаз 2/1, которое запишем в двухточечном виде:

$$\begin{aligned} & [x_2 m G_{(AlAl),1\frac{1}{2}}^{j+1} + \sigma_1 x_1 (1 - f_1^{j+1})] c_{Al,1}^{j+1} = \\ & = x_2 m G_{(AlO),1\frac{1}{2}}^{j+1} c_{O,2}^{j+1} + x_2 m G_{(AlAl),1\frac{1}{2}}^{j+1} c_{Al,2}^{j+1} - \\ & - x_2 m G_{(AlO),1\frac{1}{2}}^{j+1} c_{[O]21}^0 + \sigma_1 x_1 (c_{Al,1}^j - f_1^{j+1} c_{[Al]3}^0). \quad (46) \end{aligned}$$

Таким образом, все граничные условия выражены в разностной форме.

Метод прогонки

Для численного решения системы полученных разностных уравнений (36), (37), (41), (44) и (46) будем использовать эффективный и экономичный метод векторной (или матричной) прогонки [3–5]. Формула прогонки для вычисления значений вектора концентрации на новом $(j+1)$ -м слое в точке $i-1$ по его значению в точке i имеет вид:

$$C_{i-1}^{j+1} = Q_{i-1/2} C_i^{j+1} + S_{i-1/2}, \quad i=2, \dots, N, \quad (47)$$

где Q – матрица прогоночных коэффициентов размером 2×2 ; S – вектор размера 2, которые по своему смыслу относятся к полуцелым точкам $i \pm 1/2$.

Значения Q и S определяются по изложенной ниже процедуре.

Подставив формулу (47) в разностную схему (36) для внутренних точек $i = 2, \dots, N-1$, получим рекуррентные выражения для вычисления прогоночных коэффициентов:

$$Q_{i+1/2} = (B_i^{j+1} - A_i^{j+1} Q_{i-1/2})^{-1} \Gamma_i^{j+1};$$

$$S_{i+1/2} = (B_i^{j+1} - A_i^{j+1} Q_{i-1/2})^{-1} \times$$

$$\times (A_i^{j+1} S_{i-1/2} - \Delta_i^{j+1}); \quad i=2, \dots, N-1. \quad (48)$$

Подставляя выражение (47) в разностную аппроксимацию граничных условий на правом крае счетной области (41), получим формулу для вычисления значений концентраций на $(j+1)$ -м временном слое в точке $i = N$:

$$U_N = [m x_{N-1} G_{N-1/2}^{j+1} (E - Q_{N-1/2}) +$$

$$+ \sigma_N x_N (1 - f_N^{j+1}) E]^{-1};$$

$$C_N^{j+1} = U_N [m x_{N-1} G_{N-1/2}^{j+1} S_{N-1/2} +$$

$$+ \sigma_N x_N (C_N^j - f_N^{j+1} C_3^0)]. \quad (49)$$

Осталось определить прогоночные коэффициенты $Q_{1/2}$ и $S_{1/2}$ на левом крае счетной области. Поскольку здесь гра-

ничные условия заданы по-разному для атомов O и Al (см. формулы (44) и (46)), значения матриц $Q_{1/2}$ и $S_{1/2}$ можно определить только поэлементно.

Распишем формулу прогонки (47) в поэлементном виде для $i = 2$:

$$c_{O,1}^{j+1} = Q_{(11),1/2} c_{O,2}^{j+1} + Q_{(12),1/2} c_{Al,2}^{j+1} + S_{(1),1/2}; \quad (50)$$

$$c_{Al,1}^{j+1} = Q_{(21),1/2} c_{O,2}^{j+1} + Q_{(22),1/2} c_{Al,2}^{j+1} + S_{(2),1/2}; \quad (51)$$

где $Q_{(ik),1/2}$, $S_{(i),1/2}$ – соответствующие элементы матриц Q и S в точке $1/2$. Тогда, сравнивая выражения (50) и (44), получим

$$Q_{(11),1/2} = 0; \quad Q_{(12),1/2} = 0; \quad S_{(1),1/2} = c_{[O]21}^0. \quad (52)$$

Сопоставляя формулы (51) и (46), получим выражения для остальных элементов матриц Q и S в точке $1/2$:

$$u_1 = m x_2 G_{(AlAl),1/2}^{j+1} + \sigma_1 x_1^{j+1} (1 - f_1^{j+1});$$

$$Q_{(21),1/2} = m x_2 G_{(AlO),1/2}^{j+1} / u_1;$$

$$Q_{(22),1/2} = m x_2 G_{(AlAl),1/2}^{j+1} / u_1;$$

$$S_{(2),1/2} = [-x_2 m G_{(AlO),1/2}^{j+1} c_{[O]21}^0 +$$

$$+ \sigma_1 x_1^{j+1} (c_{Al,1}^j - f_1^{j+1} c_{[Al]3}^0)] / u_1. \quad (53)$$

Таким образом, определены все прогоночные коэффициенты вдоль оси x , а также концентрации диффундирующих элементов на правом крае счетной области C_N^{j+1} .

Алгоритм расчета

Расчет по описанной выше конечно-разностной схеме производится в следующей последовательности. Вначале по формулам (48), (52), (53), где матрицы A , B , Γ , Δ заданы выражениями (37), на основе известных концентраций

элементов на предыдущем (j -м) временном слое вычисляются прогоночные коэффициенты во всех точках оси x (так называемый «прямой ход» прогонки). Затем по формуле (49) рассчитывается вектор C_N^{j+1} – концентрации O и Al на новом ($j + 1$)-м слое по времени в точке $i = N$. После этого по выражению прогонки (47) вычисляются значения концентрации кислорода и алюминия C_i^{j+1} в фазе 2 на ($j + 1$)-м временном слое во всех точках $i = N - 1, \dots, 1$ (так называемый «обратный ход» прогонки). Затем путем численного решения обыкновенного дифференциального уравнения (45) относительно величины x_1 с использованием стандартного метода Рунге-Кутты 4-го порядка точности определяется новая координата границы фаз 2/1 на ($j + 1$)-м слое – значение x_1^{j+1} . Кроме того, на данном слое по времени в каждой точке оси x методом Рунге-Кутты решается обыкновенное дифференциальное уравнение (13) (с учетом формулы (10)) относительно величины r_3 – радиуса включений фазы 3 (Al_2O_3) в матрице фазы 2. Далее по формуле (8) вычисляется новое значение объемной доли фазы 3 в каждой точке – величина v_i^{j+1} . Поскольку задача является нелинейной, полученные

значения C , v и x_1 подставляются в соответствующие формулы и расчет повторяется, т. е. осуществляется итерационный цикл. Здесь использован метод простой итерации. Расчет на данном временном слое повторяется до достижения сходимости, т. е. до получения заданной относительной точности $\varepsilon \sim 10^{-5}$ по величинам C , v и x_1 на двух последовательных итерациях. После этого происходит переход на следующий слой по времени. Расчет завершается при достижении заранее заданного максимального времени или при полном растворении частицы фазы 1 (Cu_2O).

Результаты моделирования

На рис. 1 и 2 показаны результаты численного моделирования растворения сферической частицы Cu_2O в медной матрице при температуре 900 °C (1173 K). Значения коэффициентов диффузии кислорода и алюминия в меди, определенные по [2], приведены в табл. 1.

В связи с отсутствием в литературе сведений о значениях недиагональных (перекрестных) коэффициентов диффузии D_{OAl} и D_{AlO} в меди, их полагали равными нулю.

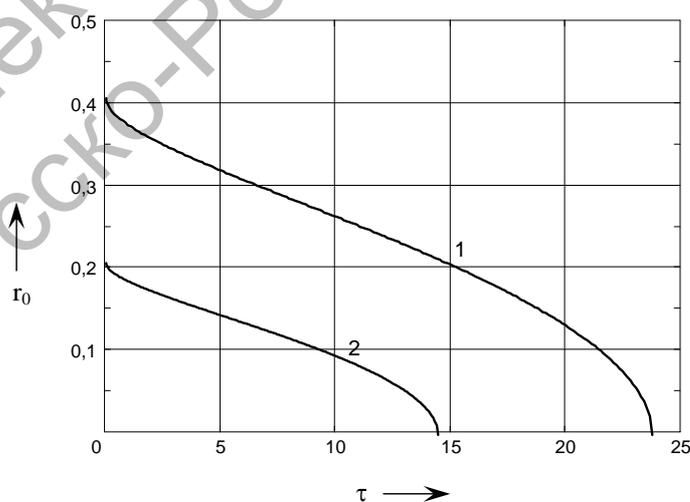


Рис. 1. Кинетика растворения сферического включения Cu_2O с исходным радиусом $R_0^0 = 0,4L$ (1) $R_0^0 = 0,2L$ (2) в твердом растворе на основе меди при $T = 1173$ K в безразмерных координатах

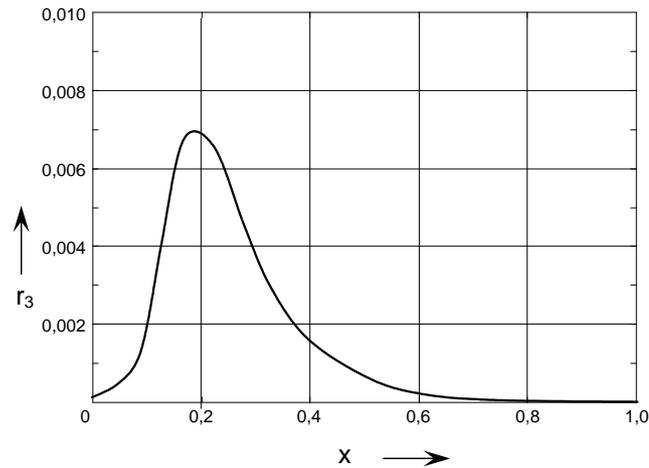


Рис. 2. Распределение безразмерного радиуса включений фазы 3 (Al_2O_3) вдоль безразмерной сферической координаты в твердом растворе на основе меди при $T = 1173$; масштаб $L = R_\infty = 100$ мкм, безразмерный исходный радиус фазы 1 (Cu_2O) $r_0^0 = 0,2$

Табл. 1. Параметры самодиффузии атомов алюминия и кислорода в меди (фаза 2) [2]

Атом	D^*_0 , $\text{см}^2/\text{с}$	E , кДж/моль	Примечание	$D^*(T = 1173 \text{ K})$, $\text{см}^2/\text{с}$
Al	0,61	197,5	$T = 800 \dots 1040 \text{ }^\circ\text{C}$; $c_{\text{Al}} \approx 5,3 \text{ \% масс.}$	$9,8 \cdot 10^{-10}$
O	$1,76 \cdot 10^{-2}$	66,94	$T = 800 \dots 1030 \text{ }^\circ\text{C}$	$1,84 \cdot 10^{-5}$

Предел растворимости кислорода в меди при $T = 1173 \text{ K}$ составляет $c_{[\text{O}]21}^0 = 1,53 \cdot 10^{-3}$ ($1,53 \cdot 10^{-5} \text{ \% масс.}$) [7]. Исходное содержание алюминия в твердом растворе $c_{\text{Al}}(x, t = 0)$ принимали равным пределу растворимости при указанной температуре $c_{\text{Al}}^0 = 0,08$ (8 % масс.) [8]. Расчеты проводили в безразмерных величинах для разных отношений исходного радиуса частицы Cu_2O (R_0^0) к радиусу макроячейки $R_\infty / L \sim 1$.

Как видно из рис. 1, форма зависимости безразмерного радиуса частицы r_0 от безразмерного времени τ близка к полученной по приближенному аналитическому решению [9, 10]. Это связано с тем, что лимитирующей стадией растворения в обоих случаях является один и тот же физический процесс – диффузионный массоперенос в сферической симметрии. Од-

нако, по сравнению с аналитическим расчетом по формулам [9], время растворения исходной сферической частицы Cu_2O в медной матрице сокращается более чем на порядок величины. Это связано со стоком атомов кислорода, диффундирующих вглубь меди от границы $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$, в растущие дисперсные частицы Al_2O_3 , которые в данной ситуации играют роль геттера («химического отсоса»). Следовательно, наличие алюминия, растворенного в медной матрице, приводит к существенному ускорению растворения Cu_2O за счет указанного эффекта.

Как видно из рис. 2, максимальный размер образующихся дисперсных частиц оксида алюминия $R_3^{(\text{max})}$ приходится на радиальную координату, близкую к исходному положению границы Cu_2O с медной матрицей R_0^0 . Рост включений

Al_2O_3 во «внешней» области (при $r > R_0^0$) лимитируется диффузией кислорода от движущейся границы $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$, поскольку содержание алюминия в твердом растворе на основе меди достаточно велико. Во «внутренней» области (при $r < R_0^0$) лимитирующей стадией роста частиц Al_2O_3 является диффузионный массоперенос атомов алюминия из медной матрицы, который протекает медленнее, чем встречная диффузия кислорода.

Заключение

Таким образом, разработан численный метод решения новой, нетривиальной задачи о внутреннем окислении в трехкомпонентной системе – диффузионно-контролируемое растворение сферического включения оксида меди Cu_2O в твердом растворе $\text{Cu}(\text{Al})$, сопровождающееся образованием и ростом дисперсных частиц упрочняющей фазы (оксида Al_2O_3) в медной матрице в процессе отжига. Указанный метод позволяет синтезировать новые композиционные материалы на основе меди, упрочненные дисперсными оксидными включениями нанометрического размера, и является в последние годы предметом интенсивных экспериментальных исследований [11–14]. При этом исходную матрицу с относительно крупными включениями фазы Cu_2O (источник кислорода) получают путем механического легирования, а конечный дисперсно-упрочненный композит формируется при последующем отжиге.

Разработанная математическая модель позволяет оценить время полного растворения частиц Cu_2O , которые являются источником кислорода при внутреннем окислении, а также оценить размер и пространственное распределение дисперсных включений упрочняющей фазы (Al_2O_3) в матрице. Численными расчетами установлено, что максимальный размер дисперсных частиц Al_2O_3 приходится на исходную границу Cu_2O с медной матрицей R_0^0 . Рост включений

Al_2O_3 во «внешней» области (при $r > R_0^0$) лимитируется диффузией кислорода от границы $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$, а во «внутренней» области (при $r < R_0^0$) – диффузией атомов алюминия из матрицы, которая протекает медленнее, чем встречная диффузия кислорода. Растворение частиц Cu_2O осуществляется существенно быстрее, чем в отсутствие алюминия в твердом растворе, когда не образуются дисперсные включения Al_2O_3 в матрице, т.е. рост последних, контролируемый диффузией кислорода, играет роль геттера по отношению к исходной частице Cu_2O .

Полученные результаты могут быть использованы при создании новых дисперсно-упрочненных композиционных материалов на основе контролируемого сочетания механического легирования и диффузионного отжига, для выбора оптимального режима отжига, при котором протекает внутреннее окисление, для предсказания структуры (максимального размера и пространственного распределения дисперсных включений по размерам) и, следовательно, свойств конечного продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ловшенко, Г. Ф.** Макрокинетическая математическая модель внутреннего окисления сплавов на основе меди при отжиге механически легированных композиций системы $\text{Cu}-\text{Al}-\text{CuO}$ / Г. Ф. Ловшенко, Б. Б. Хина // Вестн. Белорус.-Рос. ун-та. – 2006. – № 4. – С. 139–148.
2. **Смитлз, К. Дж.** Металлы : справочник : пер. с англ. / К. Дж. Смитлз. – М. : Металлургия, 1980. – 447 с.
3. **Самарский, А. А.** Введение в теорию разностных схем / А. А. Самарский – М. : Наука, 1971. – 552 с.
4. **Годунов, С. К.** Разностные схемы. Введение в теорию / С. К. Годунов, В. С. Рябенский. – М. : Наука, 1977. – 400 с.
5. **Калиткин, Н. Н.** Численные методы / Н. Н. Калиткин – М. : Наука, 1978. – 512 с.
6. **Ворошнин, Л. Г.** Диффузионный массоперенос в многокомпонентных системах / Л. Г. Ворошнин, Б. М. Хусид. – Минск : Наука и техника, 1979. – 255 с.
7. **Фромм, Е.** Газы и углерод в металлах / Е. Фромм, Е. Гебхардт. – М. : Металлургия,

1980. – 456 с.

8. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди : справочник / Под ред. М. Е. Дрица. – М. : Наука, 1979. – 248 с.

9. **Любов, Б. Я.** Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах / Б. Я. Любов. – М. : Наука, 1981. – 295 с.

10. **Ловшенко, Г. Ф.** Моделирование растворения металлических включений при отжиге механически легированных сплавов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко, Б. Б. Хина // Вестн. Белорус.-Рос. ун-та. – 2006. – № 1. – С. 112–124.

11. Internal oxidation of dilute Cu-Al alloy powers with oxidant of Cu₂O / Kexing Song [etc.] // Materials Science and Engineering A. – 2004. –

Vol. 380, № 1–2. – P. 117–122.

12. Fabrication of the nanometer Al₂O₃/Cu composite by internal oxidation / Li Guobin [etc.] // Journal of Materials Processing Technology. – 2005. – Vol. 170, № 1–2. – P. 336–340.

13. **Shuhua, Liang.** Internal oxidation of Cr in Cu-Cr/Cu₂O composite powder prepared by mechanical activation / Liang Shuhua, Fang Liang, Fan Zhikang // Materials Science and Engineering A. – 2004. – Vol. 374, № 1–2. – P. 27–33.

14. Kinetic analysis on Al₂O₃/Cu composite prepared by mechanical activation and internal oxidation / Shuhua Liang [etc.] // Composites A : Applied Science and Manufacturing. – 2004. – Vol. 35, № 12. – P.1441–1446.

Белорусско-Российский университет
Материал поступил 24.01.2007

G. F. Lovshenko, B. B. Khina
Diffusion dissolution oxide insertions
within copper matrix and strengthening
phase dispersion particles upsurge
mathematic modeling
Belarusian-Russian University

The method for solution of a new, non-trivial task of internal of internal oxidation within three-component system, i. e. diffusionally-controlled dissolution of spherical insertions of Cu₂O copper oxide within Cu(Al) solid solution along with creation and subsequent increase of dispersion particles of Al₂O₃ (aluminum oxide) strengthening phase within copper matrix in the process of annealing has been developed. The model developed allows estimating the time of complete dissolving Cu₂O particles which are the source of oxygen during internal oxidation and also to assess the dimensions and space distribution of dispersion insertions of Al₂O₃ strengthening phase within the matrix.