

---

УДК 004.942:539.219.3

**А. О. Богатырев**, канд. физ.-мат. наук, **Н. А. Красношлык**  
Черкасский национальный университет им. Богдана Хмельницкого  
(Украина, 18031, Черкассы, бул. Шевченка, 81,  
тел.: (0472) 361355, e-mail: a\_bogatyrev@ukr.net)

## **Математическая модель межфазного взаимодействия в бинарной металлической системе**

Предложена математическая модель процесса межфазного взаимодействия в металлической бинарной системе с учетом различия парциальных мольных объемов компонентов. Проведено численное моделирование процесса роста (угнетения) фаз в модельной двухфазной системе. Исследовано влияние парциальных мольных объемов на процесс движения межфазных границ.

Запропоновано математичну модель процесу міжфазової взаємодії в металевій бінарній системі з врахуванням різниці парціальних мольних об'ємів компонентів. Проведено чисельне моделювання процесу росту (пригнічення) фаз у модельній двофазній системі. Досліджено вплив парціальних мольних об'ємів на процес руху міжфазних границь.

*К л ю ч е в ы е с л о в а:* взаимная диффузия, промежуточные фазы, парциальный мольный объем, задача Стефана.

В настоящее время металлические сплавы широко применяются во всех отраслях промышленности в качестве исходных материалов при изготовлении различных изделий. Область применения конкретного металлического сплава зависит в первую очередь от его основных свойств. При этом полученные сплавы часто обладают свойствами, которые отсутствовали у чистых металлов.

Наиболее распространены алюминиевые, титановые, никелевые, железные, магниевые и медные сплавы. В частности, медь и ее сплавы обладают такими важными технологическими свойствами, как электро- и теплопроводность, поэтому они часто используются в электротехнике, электронике и приборостроении. Так, в полупроводниковой промышленности при шариковой микросварке проволочных контактов (ball bonding) используют сплав Cu—Al.

Принцип данной технологии заключается в том, что на концевом участке проволоки формируется шарик из меди, который затем приваривается к контактной алюминиевой площадке для передачи электричес-

кого сигнала [1]. В области контакта медного шарика и алюминиевой подложки образуется диффузионная зона с промежуточными фазами  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al}_2$ ,  $\text{Cu}_4\text{Al}_3$ ,  $\text{CuAl}$ ,  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  и  $\text{CuAl}_2$ , от которых и будет зависеть надежность данного соединения.

Для технологического использования конкретного металлического сплава некоторые фазы являются приоритетными, а появление других может быть нежелательным. Например, при изготовлении многоволоконных сверхпроводников по так называемой бронзовой технологии желаемой является именно сверхпроводящая фаза  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , которая образуется, когда олово диффундирует в Nb-волокно из окружающей его бронзовой матрицы в процессе диффузионного отжига [2].

В современных технологиях обработки и получения различных сплавов на основе металлов особенно важную роль играют диффузионные процессы, происходящие на микроскопическом уровне в диффузионной зоне, такие как конкурентный рост (угнетение) промежуточных фаз. Изучение процессов межфазного взаимодействия необходимо для прогнозирования фазового состава сплава и выявления факторов, оказывающих влияние на особенности существования отдельных фаз.

Созданная теория диффузионной конкуренции фаз [3—5] продолжает развиваться [6]. В настоящее время остаются эффекты, наблюдаемые экспериментально, но не имеющие теоретического объяснения в рамках данной теории. В частности, при математическом описании процессов межфазного взаимодействия в металлических системах, как правило, не учитывают изменения объема реального образца, происходящего в результате диффузионного отжига. Следовательно, требуется уточнить модель, учитывая влияние парциальных мольных объемов компонентов системы. Авторы работы [7] впервые обратили внимание на необходимость такого учета и определили коэффициент взаимной диффузии, зависящий от мольного объема.

Рассмотрим модель диффузионного взаимодействия в двухфазной бинарной металлической системе с учетом различия парциальных мольных объемов компонентов системы и проведем ее численное исследование.

**Описание взаимной диффузии с учетом парциальных мольных объемов.** Взаимная диффузия в бинарной металлической системе представляет собой процесс взаимообмена атомами, приводящий к их перемешиванию. При этом в системе  $A-B$  более мелкие атомы одного сорта могут замещаться более крупными атомами другого сорта. Это приводит к деформации кристаллической решетки вещества и, в результате, к изменению общего объема сплава. Таким образом, вследствие диффузионного перемешивания общий мольный объем образца определяется соотношением

$$V_m = \Omega_A N_A + \Omega_B N_B,$$

где  $V_m$  — общий мольный объем ( $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ );  $\Omega_i \equiv \partial V_m / \partial N_i$  — парциальный мольный объем  $i$ -го компонента ( $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ );  $N_i$  — мольная доля компонента  $i$  ( $0 \leq N_i \leq 1$ ,  $N_A + N_B = 1$ ),  $i = A, B$ .

В результате различной подвижности атомов разных сортов взаимная диффузия в бинарной системе сопровождается течением вещества в диффузионной зоне. Этот процесс был впервые экспериментально установлен в 1947 г. А. Смигельскас и Э. Киркендаллом [8]. Результаты эксперимента свидетельствовали о том, что при диффузионном отжиге происходит уменьшение расстояния между инертными метками, определяющими границы первоначального контакта двух материалов. Эти процессы являются сопутствующим эффектом взаимной диффузии.

Теоретическое обоснование процесса взаимной диффузии и эффекта Киркендалла было предложено Л. Даркеном. Разработанная им теория основана на предположении о том, что при взаимной диффузии встречные потоки атомов  $j_A$  и  $j_B$  в системе отсчета, связанной с инертными метками, не являются равными. В лабораторной системе отсчета потоки выравниваются вследствие течения вещества в диффузионной зоне. Описание классической теории Даркена можно найти в работах [9, 10].

В подвижной системе отсчета потоки атомов сортов  $A$  и  $B$  относительно инертных меток описываются первым уравнением Фика  $j_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}$ , где  $j_i$  — собственный поток атомов сорта  $i$  ( $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ );  $c_i = N_i / V_m$  — концентрация компонента  $i$  ( $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$ );  $D_i$  — собственный коэффициент диффузии компонента  $i$  ( $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ );  $x$  — пространственная переменная.

Получаемый в результате поток атомов определяется собственным потоком атомов и течением вещества в диффузионной зоне, которое равно произведению концентрации на скорость данного течения:

$$J_i = j_i + c_i v_k, \quad (1)$$

где  $J_i$  — результирующий поток атомов сорта  $i$  ( $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ );  $v_k$  — скорость смещения инертных меток ( $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

Поскольку в реальных металлических системах объем диффузионного образца в процессе взаимной диффузии может изменяться, для обобщения классической теории Даркена представляется целесообразным учитывать парциальный мольный объем каждого из компонентов бинарной системы, который отражает изменение объема системы в результате привнесения соответствующего компонента. Для этого сначала необходимо определить результирующий поток атомов с учетом различия данных величин.

Будем полагать, что  $\Omega_A = \text{const}$  и  $\Omega_B = \text{const}$ , но  $\Omega_A \neq \Omega_B$ . Изменение концентрации каждого компонента в процессе диффузионного взаимодействия описывается вторым законом Фика:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(J_i). \quad (2)$$

Запишем уравнение (2) с учетом парциальных мольных объемов компонентов для потоков атомов каждого сорта:

$$\frac{\partial \Omega_A c_A}{\partial t} = -\frac{\partial \Omega_A J_A}{\partial x}, \quad \frac{\partial \Omega_B c_B}{\partial t} = -\frac{\partial \Omega_B J_B}{\partial x}.$$

Просуммировав и сгруппировав почленно данные соотношения, получим

$$-\frac{\partial}{\partial x} (\Omega_A J_A + \Omega_B J_B) = 0.$$

Положим, что

$$\Omega_A J_A + \Omega_B J_B = v. \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что величина  $v$  имеет размерность ( $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ ), т.е. определяет некоторую скорость. Таким образом, под  $v$  будем понимать скорость смещения инертных меток, вызванную различием парциальных мольных объемов компонентов. Тогда смещение меток в эксперименте Э. Киркендалла может быть вызвано как течением вещества в диффузионной зоне, так и различием парциальных мольных объемов диффундирующих компонентов. Следовательно, обобщая уравнение (1), результирующий поток атомов сорта  $B$  запишем в виде

$$J_B = j_B + c_B(v_k + v). \quad (4)$$

Скорость смещения инертных меток определяется следующим уравнением:

$$v_k = (D_B - D_A) \frac{\partial \Omega_B c_B}{\partial x}.$$

Подставив соотношение для  $v_k$  в уравнение (4) и воспользовавшись первым законом Фика, запишем

$$\begin{aligned} J_B &= -D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} + c_B (D_B - D_A) \frac{\partial \Omega_B c_B}{\partial x} + c_B v = \\ &= -\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{N_B}{V_m} \right) \left( \Omega_A \frac{N_A}{V_m} D_B + \Omega_B \frac{N_B}{V_m} D_A \right) + \frac{N_B}{V_m} v. \end{aligned}$$

Введем обозначение коэффициента взаимной диффузии

$$\tilde{D} = \frac{\Omega_A}{V_m} N_A D_B + \frac{\Omega_B}{V_m} N_B D_A,$$

получим

$$J_B = -\tilde{D} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{N_B}{V_m} \right) + \frac{N_B}{V_m} v = -\tilde{D} \frac{1}{V_m^2} \left( \frac{\partial N_B}{\partial x} V_m - N_B \frac{\partial V_m}{\partial x} \right) + \frac{N_B}{V_m} v. \quad (5)$$

Поскольку  $V_m \neq \text{const}$ , производная по пространству имеет вид

$$\frac{\partial V_m}{\partial x} = (\Omega_B - \Omega_A) \frac{\partial N_B}{\partial x}.$$

Подставив данное соотношение в (5), получим

$$\begin{aligned} J_B &= -\tilde{D} \frac{1}{V_m^2} \left( \frac{\partial N_B}{\partial x} V_m - N_B (\Omega_B - \Omega_A) \frac{\partial N_B}{\partial x} \right) + \frac{N_B}{V_m} v = \\ &= -\tilde{D} \frac{\Omega_A}{V_m^2} \frac{\partial N_B}{\partial x} + \frac{N_B}{V_m} v. \end{aligned} \quad (6)$$

Аналогично можно получить выражение для потока атомов сорта  $A$ :

$$J_A = -\tilde{D} \frac{\Omega_B}{V_m^2} \frac{\partial N_A}{\partial x} + \frac{N_A}{V_m} v. \quad (7)$$

Таким образом, получены уравнения, определяющие поток диффундирующих атомов каждого сорта с учетом различия парциальных мольных объемов компонентов системы. Данный подход является обобщением теории Даркена, так как в случае равенства парциальных мольных объемов,  $\Omega_A = \Omega_B$ , приходим к уравнениям, лежащим в основе классической теории Даркена:

$$J_A = -\tilde{D} \frac{1}{V_m} \frac{\partial N_A}{\partial x}, \quad J_B = -\tilde{D} \frac{1}{V_m} \frac{\partial N_B}{\partial x}. \quad (8)$$

Далее воспользуемся обобщенными уравнениями (6), (7) для построения математической модели межфазного взаимодействия в бинарной металлческой системе  $A - B$  с  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами. В диффузионной зоне двухфазной системы концентрационный профиль характеризуется наличием разрыва на межфазной границе (рис. 1).

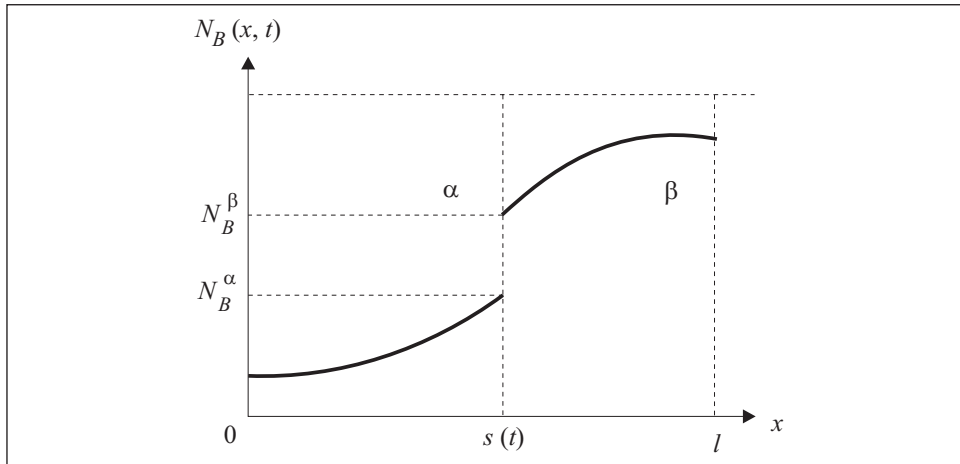


Рис. 1. Зависимость концентрации атомов сорта  $B$  от координаты

**Движение межфазной границы и изменение объема диффузионного образца.** Процессы роста или угнетения промежуточных фаз обусловлены наличием потоков диффундирующих атомов через границу, что в результате приводит к ее смещению. Скорость движения межфазной границы  $s(t)$  определяется разностью результирующих потоков атомов и скачком концентрации на этой границе. Запишем уравнение баланса потоков на межфазной границе для каждого компонента бинарной системы:

$$(c_B^\beta - c_B^\alpha) \frac{ds}{dt} = J_B^\beta - J_B^\alpha, \quad (9)$$

$$(c_A^\beta - c_A^\alpha) \frac{ds}{dt} = J_A^\beta - J_A^\alpha,$$

где  $c_i^\alpha \equiv c_i(s(t)-0, t)$ ,  $c_i^\beta \equiv c_i(s(t)+0, t)$  — равновесные значения концентрации на межфазной границе  $s(t)$ ;  $J_i^\alpha$  и  $J_i^\beta$  — результирующий поток атомов сорта  $i$  слева и справа от межфазной границы.

Подставив в систему (9) уравнения (6) и (7), получим

$$\left( \frac{N_B^\beta}{V_m^\beta} - \frac{N_B^\alpha}{V_m^\alpha} \right) \frac{ds}{dt} = -\tilde{D}^\beta \frac{\Omega_A^\beta}{(V_m^\beta)^2} \frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_{s+0} + \frac{N_B^\beta}{V_m^\beta} v^\beta + \tilde{D}^\alpha \frac{\Omega_A^\alpha}{(V_m^\alpha)^2} \frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_{s-0} - \frac{N_B^\alpha}{V_m^\alpha} v^\alpha, \quad (10)$$

$$\left( \frac{N_A^\beta}{V_m^\beta} - \frac{N_A^\alpha}{V_m^\alpha} \right) \frac{ds}{dt} = -\tilde{D}^\beta \frac{\Omega_B^\beta}{(V_m^\beta)^2} \frac{\partial N_A}{\partial x} \Big|_{s+0} + \frac{N_A^\beta}{V_m^\beta} v^\beta + \tilde{D}^\alpha \frac{\Omega_B^\alpha}{(V_m^\alpha)^2} \frac{\partial N_A}{\partial x} \Big|_{s-0} - \frac{N_A^\alpha}{V_m^\alpha} v^\alpha.$$

Будем считать, что левая граница образца неподвижна, т.е.  $v^\alpha = 0$ . Тогда система (10) из двух уравнений будет содержать две неизвестные величины,  $ds/dt$  и  $v^\beta$ , которые можно выразить в явном виде. Для этого умножим первое уравнение системы (10) на  $\left(\frac{N_A^\beta}{V_m^\beta} - \frac{N_A^\alpha}{V_m^\alpha}\right)$ , а второе — на  $\left(\frac{N_B^\beta}{V_m^\beta} - \frac{N_B^\alpha}{V_m^\alpha}\right)$  и найдем их разность. После преобразований получим

$$v^\beta = \frac{1}{N_B^\beta - N_B^\alpha} \left( -\frac{\tilde{D}^\beta}{V_m^\beta} \frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_{s+0} (V_m^\alpha - \Omega_A^\beta - N_B^\alpha (\Omega_B^\beta - \Omega_A^\beta)) + \frac{\tilde{D}^\alpha}{V_m^\alpha} \frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_{s-0} (\Omega_A^\alpha - V_m^\beta + N_B^\beta (\Omega_B^\alpha - \Omega_A^\alpha)) \right). \quad (11)$$

Теперь, зная  $v^\beta$ , из первого уравнения системы (10) можно найти скорость движения межфазной границы:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{\frac{N_B^\beta}{V_m^\beta} - \frac{N_B^\alpha}{V_m^\alpha}} \left( -\tilde{D}^\beta \frac{\Omega_A^\beta}{(V_m^\beta)^2} \frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_{s+0} + \tilde{D}^\alpha \frac{\Omega_A^\alpha}{(V_m^\alpha)^2} \frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_{s-0} + \frac{N_B^\beta}{V_m^\beta} v^\beta \right). \quad (12)$$

Поскольку было принято допущение, что левая граница образца остается неподвижной, будет происходить смещение правой границы  $l(t)$ . Скорость движения границы образца также определяется скачком концентрации и разностью встречных потоков атомов. Запишем соответствующее соотношение для атомов сорта  $B$ , считая, что за пределами образца поток атомов отсутствует:

$$(0 - c_B^l) \frac{dl}{dt} = 0 - J_B^l.$$

Из данного соотношения окончательно получаем

$$\frac{dl}{dt} = -\tilde{D}^\beta \frac{\Omega_A^\beta}{V_m^\beta} \frac{1}{N_B^l} \frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_{l-0} + v^\beta, \quad (13)$$

где  $N_B^l \equiv N_B(l-0, t)$ .

Дальнейшим уточнением данной модели является определение равновесных значений концентрации на межфазной границе  $N_B^\alpha$  и  $N_B^\beta$  из нелинейной системы [11]

$$\begin{aligned} -\tilde{D}^\alpha \frac{\Omega_A^\alpha}{V_m^\alpha} \frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_{s=0} &= -L_B(\mu_B^\beta - \mu_B^\alpha)(V_m^\alpha - N_B^\alpha \Omega_B^\alpha) + L_A(\mu_A^\beta - \mu_A^\alpha) N_B^\alpha \Omega_A^\alpha, \\ -\tilde{D}^\beta \frac{\Omega_A^\beta}{V_m^\beta} \frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_{s+0} &= -L_B(\mu_B^\beta - \mu_B^\alpha)(V_m^\beta - N_B^\beta \Omega_B^\beta) + L_A(\mu_A^\beta - \mu_A^\alpha) N_B^\beta \Omega_A^\beta. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь  $\mu_i$  — химический потенциал  $i$ -го компонента в соответствующей фазе (Дж);  $L_i$  — коэффициент Онзагера ( $\text{кг}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ ), величина которого пропорциональна собственному коэффициенту диффузии,  $L_i \sim 10^{-3} \frac{D_i}{k_B T \delta}$ , где

$k_B$  — константа Больцмана ( $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ );  $\delta$  — толщина межфазной границы (м).

Химические потенциалы в каждой фазе связаны соотношениями

$$\begin{aligned} \mu_B^n &= \mu_B(N_B^n) = g(N_B^n) + (1 - N_B^n) \frac{\partial g}{\partial N_B^n}, \\ \mu_A^n &= \mu_B(N_B^n) = g(N_B^n) + N_B^n \frac{\partial g}{\partial N_B^n}. \end{aligned}$$

Для нахождения потенциала Гиббса  $g(N_B)$  можно воспользоваться моделью регулярного твердого раствора:

$$\begin{aligned} g(N_B) &= \frac{z}{2} (N_B \Phi_{BB} + (1 - N_B) \Phi_{AA} - 2N_B(1 - N_B) E_{\text{mix}}) + \\ &+ k_B T (N_B \ln N_B + (1 - N_B) \ln(1 - N_B)), \end{aligned}$$

где  $z$  — координационное число;  $\Phi_{AA}$  и  $\Phi_{BB}$  — энергии парных взаимодействий атомов соответствующих сортов (Дж);  $E_{\text{mix}}$  — энергия перемешивания атомов (Дж).

**Математическая модель и алгоритм численного решения.** Положим, что в рассматриваемой двухфазной бинарной металлической системе  $\Omega_A^n = \text{const}$ ,  $\Omega_B^n = \text{const}$ ,  $\Omega_A^n \neq \Omega_B^n$ , где  $n = \overline{\alpha, \beta}$ , т.е. данные соотношения справедливы в каждой фазе. При этом  $\alpha$ -фаза занимает область  $0 \leq x < s(t)$ , соответственно  $\beta$ -фаза — область  $s(t) < x \leq l(t)$  (см. рис. 1). В каждой фазе выполняется условие  $V_m^n = N_A \Omega_A^n + N_B \Omega_B^n$ .



Изменение концентрации в фазах описывается уравнением (2), характеризующим нестационарный диффузионный процесс, и уравнением (6):

$$\frac{\partial N_B}{\partial t} = \frac{\partial^2 N_B}{\partial x^2} \tilde{D}^n - v^n \frac{\partial N_B}{\partial x} + \left( \frac{\partial N_B}{\partial x} \right)^2 \frac{1}{V_m^n} (-3\tilde{D}^n (\Omega_B^n - \Omega_A^n) + \Omega_B^n D_A^n + \Omega_A^n D_B^n), \quad (15)$$

где  $D_A^n = \text{const}$ ;  $D_B^n = \text{const}$ ;  $\tilde{D}^n = \frac{\Omega_A^n}{V_m^n} N_A D_B^n + \frac{\Omega_B^n}{V_m^n} N_B D_A^n$ ;  $v^\alpha = 0$ ;  $v^\beta$  определяется из уравнения (11).

Значения концентрации на межфазной границе  $N_B^\alpha$  и  $N_B^\beta$  находим из системы нелинейных уравнений (14). Скорость движения межфазной границы  $s(t)$  определяем из уравнения (12), а скорость смещения правой границы  $l(t)$  — из уравнения (13). Поскольку на границах образца поток атомов отсутствует, граничные условия имеют следующий вид:

$$\left. \frac{\partial N_B}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial N_B}{\partial x} \right|_{x=l} = 0.$$

Полученная математическая модель представляет собой задачу с подвижными границами, известную как задача Стефана. Для ее численного решения выбран метод выпрямления фронтов, суть которого заключается в переходе от задачи с подвижными межфазными границами к задаче с фиксированными границами. При использовании этого метода необходима замена переменных в каждой  $n$ -й фазе:

$$\xi^n = \frac{x - s^n}{s^{n+1} - s^n}, \quad 0 \leq \xi^n \leq 1.$$

Для уравнений, записанных в новых переменных, была построена явная конечно-разностная схема на фиксированной пространственно-временной сетке [11, 12]. Для численного решения нелинейной системы (14) использован метод Марквардта (Левенберга—Марквардта).

Таким образом, предлагается следующий алгоритм решения поставленной задачи.

1. Выполнить инициализацию переменных.

1.1. Задать временной шаг и число узлов сетки по пространству в каждой фазе.

1.2. Задать физические параметры модели:  $D_A^\alpha, D_B^\alpha, \Omega_A^\alpha, \Omega_B^\alpha, \Phi_{AA}^\alpha, \Phi_{BB}^\alpha, E_{\text{mix}}^\alpha, D_A^\beta, D_B^\beta, \Omega_A^\beta, \Omega_B^\beta, \Phi_{AA}^\beta, \Phi_{BB}^\beta, E_{\text{mix}}^\beta$ .

1.3. Задать начальные значения  $N_B(x, 0), l_0, s_0$ .

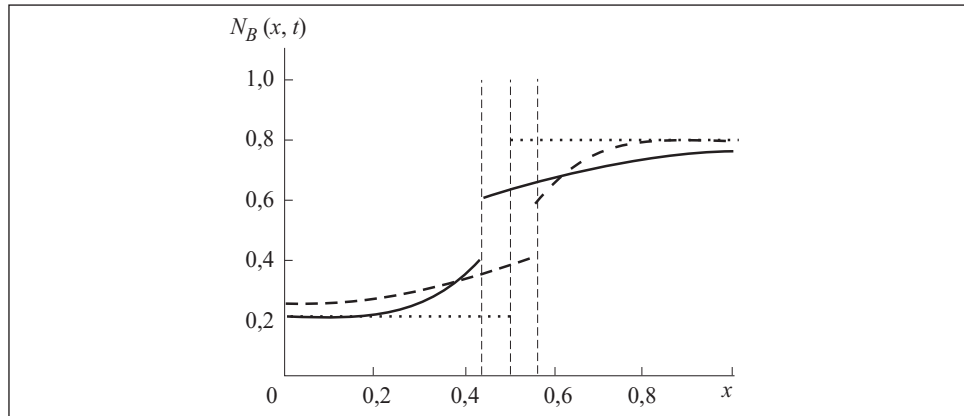


Рис. 2. Положение межфазной границы и концентрационный профиль при различных значениях коэффициента диффузии в соседних фазах:  $\cdots$   $t=0$ ;  $---$   $t=0,01$  (1a);  $—$   $t=0,01$  (1b)

2. При  $t < t_{\text{end}}$  выполнить следующее:

2.1. Вычислить скорость смещения  $v^\beta$  из уравнения (11).

2.2. Вычислить скорость движения межфазной границы  $ds/dt$  из уравнения (12).

2.3. Вычислить скорость движения правой границы образца  $dl/dt$  из уравнения (13).

2.4. Вычислить значения концентрации на границе  $N_B^\alpha$  и  $N_B^\beta$ , решив систему нелинейных уравнений (14).

2.5. Вычислить значения концентрации в каждой фазе согласно уравнению (15).

2.6. Вычислить новое положение межфазной границы по формуле

$$s^{\text{new}} = s^{\text{old}} + \frac{ds}{dt} \Delta t.$$

2.7. Вычислить новое положение правой границы по формуле

$$l^{\text{new}} = l^{\text{old}} + \frac{dl}{dt} \Delta t.$$

**Вычислительные эксперименты по моделированию движения межфазной границы.** Согласно предложенной модели проведены вычислительные эксперименты по моделированию межфазного взаимодействия в бинарной металлической системе  $A - B$  с  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами (см. рис. 1). Установлено, что движение межфазной границы  $s(t)$  может быть вызвано следующими факторами:

различием коэффициентов диффузии в соседних фазах;

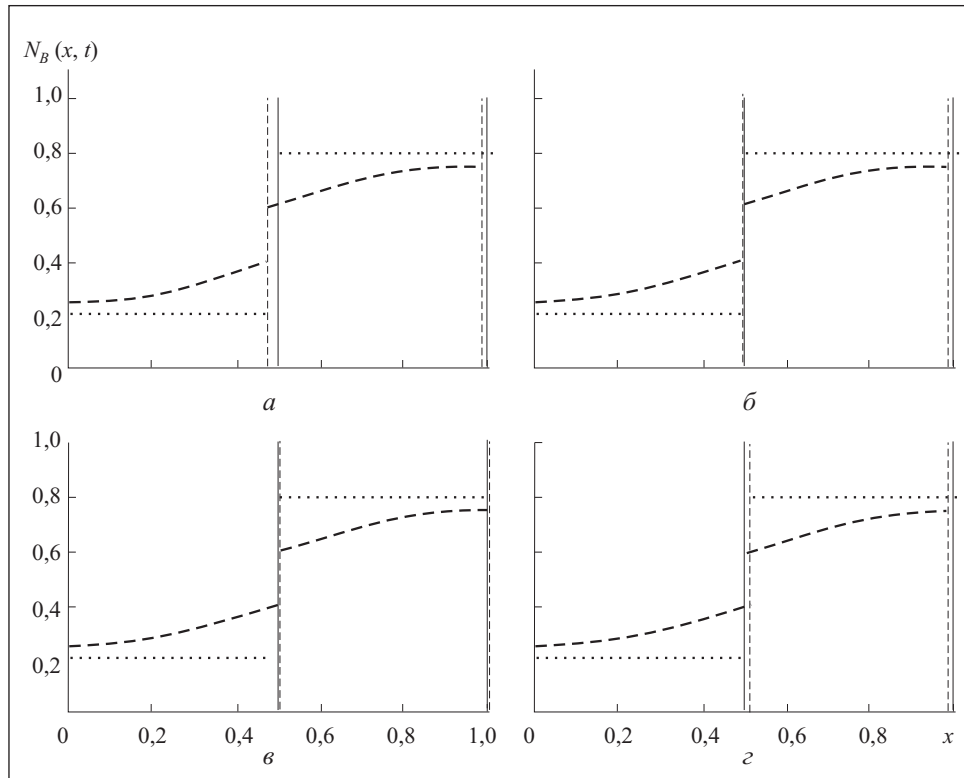


Рис. 3. Концентрационный профиль в экспериментах 2a (а), 2b (б), 2c (в), 2d (г): .....  $t = 0$ ; ---  $t = 0,05$

различием парциальных мольных объемов компонентов системы; отличием начальных значений концентрации на межфазной границе от равновесных.

Рассмотрим влияние каждого из этих факторов. Примем начальные значения:  $l_0 = 1,0$  и  $s_0 = 0,5$ . Движение межфазной границы может быть обусловлено различием встречных потоков диффундирующих атомов. При этом подвижность атомов каждого сорта характеризуется коэффициентами диффузии  $D_A^\alpha, D_B^\alpha, D_A^\beta, D_B^\beta$ . Для того чтобы исключить влияние других факторов, положим  $\Omega_A^\alpha = \Omega_B^\alpha = \Omega_A^\beta = \Omega_B^\beta = 5,0$ .

Пусть  $N_B^\alpha = 0,4$  и  $N_B^\beta = 0,6$ . В эксперименте 1a выберем  $D_A^\alpha = 5,0, D_B^\alpha = 5,0, D_A^\beta = 1,0, D_B^\beta = 1,0$ . В эксперименте 1b положим  $D_A^\alpha = 1,0, D_B^\alpha = 1,0, D_A^\beta = 5,0, D_B^\beta = 5,0$ . Результаты вычислений приведены на рис. 2, где рост  $\alpha$ -фазы, определяемый смещением межфазной границы  $s(t)$  вправо, соответствует случаю 1a, а в противоположную сторону — случаю 1b.

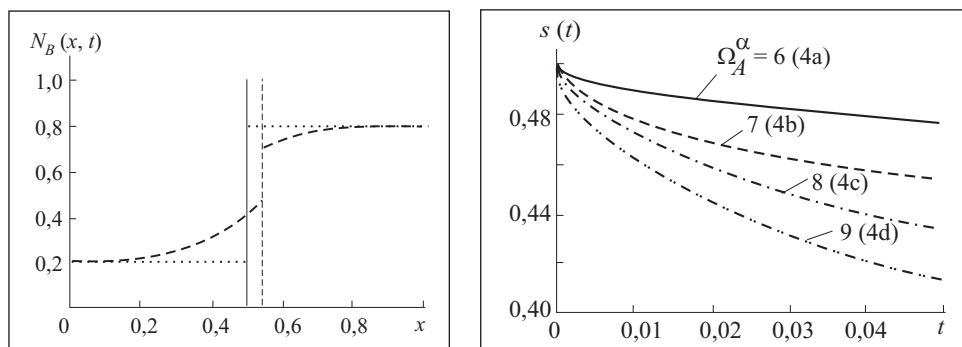


Рис. 4. Концентрационный профиль в эксперименте 3 с изменением значений концентрации на межфазной границе:  $\dots t = 0$ ;  $--- t = 0,01$

Рис. 5. Зависимость положения межфазной границы от времени при различных значениях  $\Omega_A^\alpha$

Была проведена серия вычислительных экспериментов 2a—2d для различных парциальных мольных объемов компонентов, при которых варьировалось только одно из значений  $\Omega_i^n$  ( $i = A, B, n = \alpha, \beta$ ). В этих экспериментах зафиксированы следующие равновесные значения концентрации на границе:  $D_A^\alpha = D_B^\alpha = D_A^\beta = D_B^\beta = 1,0$ . Остальные параметры приведены в табл. 1, а результаты вычислений — на рис. 3.

В экспериментах 2b и 2c происходит смещение правой границы  $l(t)$  вправо, что свидетельствует об увеличении объема образца. На атомистическом уровне объяснить данный результат можно так. При взаимной диффузии в бинарной системе  $A - B$  происходит перемешивание всех атомов, при этом движение атомов сорта  $A$  направлено вправо, а атомов сорта  $B$  — влево. Тогда при большем значении  $\Omega_B^\alpha$  (эксперимент 2b) в  $\alpha$ -фазу «приходят более крупные атомы». Со временем их доля увеличивается, что и приводит к увеличению объема всего образца. При этом общее число атомов системы остается неизменным.

Таблица 1

Эксперимент	$\alpha$ -фаза		$\beta$ -фаза	
	$\Omega_A^\alpha$	$\Omega_B^\alpha$	$\Omega_A^\beta$	$\Omega_B^\beta$
2a	6,0	5,0	5,0	5,0
2b	5,0	6,0	5,0	5,0
2c	5,0	5,0	6,0	5,0
2d	5,0	5,0	5,0	6,0

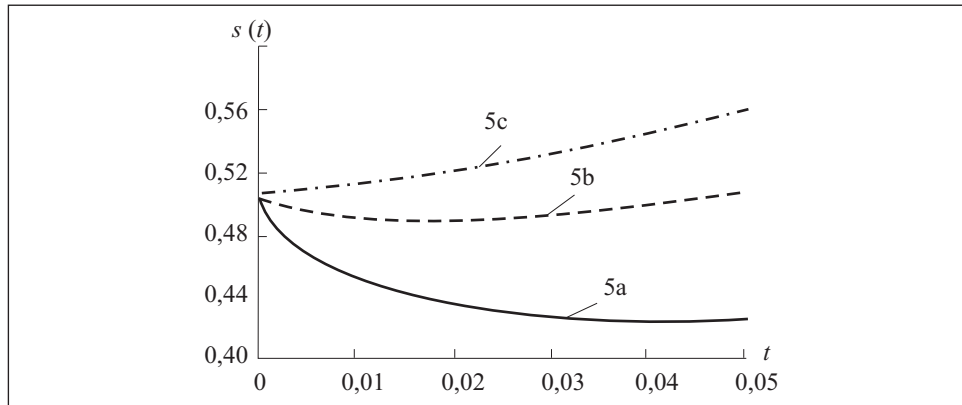


Рис. 6. Графики зависимости положения межфазной границы от времени

В эксперименте 2с в  $\beta$ -фазу приходят более крупные атомы, тем самым увеличивая объем образца. Аналогично можно объяснить эксперименты 2а и 2д, для которых наблюдается общее уменьшение объема образца.

В следующем вычислительном эксперименте, который обозначим 3, полагаем, что  $D_A^\alpha = D_B^\alpha = D_A^\beta = D_B^\beta = 1,0$  и  $\Omega_A^\alpha = \Omega_B^\alpha = \Omega_A^\beta = \Omega_B^\beta = 5,0$ . В этом случае равновесные значения концентрации на межфазной границе устанавливаются в процессе диффузионного взаимодействия и определяются на каждом временном слое из системы (14). Результаты численных экспериментов при  $\Phi_{AA}^\alpha = -30,0$ ,  $\Phi_{BB}^\alpha = 42,0$ ,  $E_{\text{mix}}^\alpha = 166,0$ ,  $\Phi_{AA}^\beta = 2,0$ ,  $\Phi_{BB}^\beta = -20,0$ ,  $E_{\text{mix}}^\beta = 168,0$  приведены на рис. 4.

На следующем этапе исследовалось влияние различия парциальных мольных объемов фаз на рост или угнетение фазы. Рассмотрен случай, когда коэффициенты диффузии равны между собой, значения равновесных концентраций на межфазной границе зафиксированы, а  $\Omega_A^\alpha$  принимает различные значения. Данный эксперимент обозначим 4а. Результаты вычислительных экспериментов 4а—4д при поэтапном увеличении параметра  $\Omega_A^\alpha$  приведены на рис. 5, из которого видно, что данные изменения способствуют большему угнетению  $\alpha$ -фазы.

Кроме того, было рассмотрено влияние различия парциальных мольных объемов компонент на рост (угнетение) фаз при наличии встречных потоков диффундирующих атомов. В данном вычислительном эксперименте (5а—5с) приняты коэффициенты диффузии  $D_A^\alpha = 2,0$ ,  $D_B^\alpha = 1,0$ ,  $D_A^\beta = 5,0$ ,  $D_B^\beta = 4,0$ , а значения парциальных мольных объемов в фазах, приведены в табл. 2. При равных парциальных мольных объемах компонентов (5а) наблюдалось смещение межфазной границы влево, что свидетельствует о росте  $\beta$ -фазы (рис. 6). Если при неизменных коэффициентах диффузии

Таблица 2

Эксперимент	α-фаза		β-фаза	
	$\Omega_A^\alpha$	$\Omega_B^\alpha$	$\Omega_A^\beta$	$\Omega_B^\beta$
5a	5,0	5,0	5,0	5,0
5b	4,8	5,0	7,0	7,5
5c	4,0	6,0	7,5	8,5

задать различные парциальные мольные объемы компонентов, то это приведет к торможению (5b) или даже угнетению (5c) β-фазы.

Таким образом, результаты анализа влияния парциальных мольных объемов компонентов системы на процессы межфазного взаимодействия свидетельствуют о том, что в двухфазной системе  $A - B$  объем образца увеличивается, если значение  $\Omega_B^\alpha$  или  $\Omega_A^\beta$  больше остальных значений  $\Omega_i^n$ . Установлено также, что чем существеннее отличие значения одного из парциальных мольных объемов от остальных, тем значительнее проявляется эффект, определяемый влиянием данного параметра. Следует, однако, учесть, что при взаимной диффузии в реальных металлических системах процессы роста (угнетения) промежуточных фаз определяются, как правило, всеми рассмотренными факторами в совокупности.

## Выводы

Предлагаемая математическая модель межфазного взаимодействия в бинарной металлической системе является обобщением классической теории Даркена с учетом различия парциальных мольных объемов компонентов системы. С математической точки зрения полученная модель представляет собой задачу Стефана, для численного решения которой использован метод выпрямления фронтов. Выполненные вычислительные эксперименты свидетельствуют о том, что даже незначительное изменение парциальных мольных объемов компонентов оказывает влияние на процессы роста (угнетения) фаз в бинарной металлической системе. Это обуславливает необходимость учета данных параметров при описании процессов взаимной диффузии в металлах. Разработанная компьютерная модель позволяет прогнозировать процессы конкуренции фаз в бинарной системе. Данная модель сравнительно легко обобщается на многофазный случай, а предложенный подход в целом может быть использован при построении двух- и трехмерных моделей.

A mathematical model of the interphase interaction in metal binary system with regard for the difference of partial molar volumes of components has been proposed and realized. Numerical simulation of growth (suppression) phases in a model system is performed. The effect of the partial molar volumes on the process of movement of interphase boundaries has been investigated.

1. *Васильев А.* Kulicke & Soffa Industries: оборудование и технологии для микросварки проволочных выводов // Chip news. — 2007. — № 8 (121). — С. 67—71.
2. *Дерягина И. Л., Попова Е. Н., Захаревская Е. Г., Романов Е. П.* Влияние способа легирования и геометрии композита на структуру нанокристаллических слоев Nb<sub>3</sub>Sn в сверхпроводящих композитах Nb/Cu-Sn // J. of Siberian Federal University. Mathematics & Physics. — 2011. — № 4 (2). — С. 149—161.
3. *Гуров К. П., Гусак А. М.* К описанию реакционной диффузии // Физика и химия обработки материалов. — 1982. — № 6. — С. 109—114.
4. *Гуров К. П., Гусак А. М.* Об инкубационном периоде образования промежуточных фаз // Известия АН СССР. Металлы. — 1990. — № 1. — С. 163—165.
5. *Гусак А. М., Гуров К. П.* Кинетика фазообразования в диффузионной зоне при взаимной диффузии // Физика металлов и металловедение. — 1982. — 53, № 5. — С. 842—851.
6. *Gusak A. M.* Diffusion-Controlled Solid State Reactions: in Alloys, Thin-Films, and Nano Systems : Wiley-VCH, 2010. — 476 p.
7. *Sauer F., Freise V.* Diffusion in Binären Gemischen Mit Volumenänderung // Z. Electrochem. — 1962. — V. 66. — P. 353—363.
8. *Nakajima H.* The Discovery and Acceptance of the Kirkendall Effect: The Result of a Short Research Career // JOM Journal of the Minerals. — 1997. — Vol. 49. — № 6. — P. 15—19.
9. *Богданов В. В.* Дифузія в кристалах: Навч. посіб.— Харків: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2006. — 232 с.
10. *Mehrer H.* Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes // Springer Series in Solid-State Sciences. — 2007. — Vol. 155. — P. 654.
11. *Богатырев А. О., Красношлык Н. А.* Моделирование многофазной диффузии в бинарной металлической системе // Вісн. Черкаського університету. Сер. «Фізико-математичні науки». — 2010. — 185. — С. 80—91.
12. *Красношлык Н. О., Богатырьов О. О.* Чисельне моделювання взаємної дифузії з рухомою міжфазною границею // Вісн. Черкаського університету. Сер. «Прикладна математика. Інформатика». — 2010. — 173. — С. 48—57.

Поступила 26.03.12

*БОГАТЫРЕВ Александр Олегович, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры прикладной математики Черкасского национального университета им. Богдана Хмельницкого. В 1987 г. окончил Черкасский государственный педагогический ин-т. Область научных исследований — математическое и компьютерное моделирование, параллельные вычисления.*

*КРАСНОШЛЫК Наталья Александровна, преподаватель кафедры прикладной математики Черкасского национального университета им. Богдана Хмельницкого, который окончила в 2006 г. Область научных исследований — математическое и компьютерное моделирование.*

