

УДК 539.219.3:519.63

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА
ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ
МИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛОВ**

В.В. Жигунов, А.И. Лавит

Тульский государственный университет

300600, Тула, пр. Ленина, 92

info@tsu.tula.ru

Аннотация: Предложен вариант метода сквозного счета для решения задачи Стефана, возникающей при моделировании диффузии в многофазном твердом теле. Используется обобщенный метод Галеркина, в котором координатные функции не обязаны удовлетворять естественным граничным условиям. Интегрирование по времени выполняется по конечноразностной схеме Кранка-Николсон, а по пространственным координатам – методом конечных элементов.

Ключевые слова: *диффузия, многофазная бинарная система, микрокристаллы, интерметаллиды, математическое моделирование.*

Экспериментальные исследования [1] показали, что процесс получения гомогенных нано- и микрокристаллов интерметаллических соединений гидридно-кальциевым методом состоит из двух основных стадий: восстановления оксидов металлов расплавом кальция, развивающееся начиная с температуры ~ 840 °С, и диффузионного взаимодействия компонентов сплава. Получим способ математического описания стадии фазообразования.

Известные методы решения задачи Стефана разделяются на две группы [2]. В методах первой группы, называемых методами с выделением межфазных границ, точно удовлетворяются граничные условия на межфазных границах – условия Стефана. Эти методы сложны и становятся практически неприменимыми, когда фаз несколько, возможно их возникновение и исчезновение и (или) размерность задачи больше единицы. Вторую группу образуют методы, называемые методами сквозного счета. В них предполагается, что разрывное поле, являющееся решением задачи, можно аппроксимировать непрерывным и дифференцируемым полем. При этом решение задачи Стефана сводится к решению обычной нелинейной краевой задачи для уравнения диффузии. Увеличение числа фаз и размерности задачи, учет возможности возникновения и исчезновения фаз не приводят к принципиальным усложнениям решения. Однако его точность значительно уступает точности решения задачи методами первой группы. Это обусловлено тем, что вместо межфазной границы, на которой искомая функция испытывает сильный разрыв, образуется протяженная область непрерывного изменения аппроксимирующей функции и ее производных.

В данной работе представлены результаты разработки метода, сочетающего точность методов первой группы и простоту второй. Он основан на обобщенном методе Галеркина [3], достоинством которого является то, что в нем, как и в методе Ритца, координатные функции не обязаны удовлетворять естественным граничным условиям. Для интегрирования по времени выбрана широко применяемая конечноразностная схема Кранка-Николсон [4], координатными функциями служат обобщенные функции с компактными носителями – конечными элементами [5].

Ищется слабое решение [5] задачи. Доказано [6], что классическое решение является одновременно и слабым, и что слабое решение единственно. Отсюда, однако, не следует, как этого следовало бы ожидать, что слабое и классическое решение совпадают. Дело в том [7], что слабое решение разыскивается в классе непрерывных функций и поэтому вместо межфазной границы образуется более или менее протяженная область. Чем уже эта область, тем ближе слабое решение к классическому. Но в общем случае погрешность слабого решения может быть весьма значительной. Предлагаемый метод позволяет сделать ее пренебрежимо малой.

Процесс диффузии в многофазной среде описывается следующим образом. Пусть t – время, x_k , $k = 1, \dots, N$ – совокупность координат точки, в общем случае криволинейных, N – размерность задачи. Искомая функция – концентрация диффундирующего элемента $c(t, x_k)$ – определяется из решения уравнения диффузии [8]

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \nabla \cdot (D \nabla c) = 0, \quad (1)$$

где ∇ – оператор Гамильтона, $D(c)$ – коэффициент диффузии, представляющий собой некоторую известную функцию концентрации.

Сформулируем условия на межфазных границах. Межфазную границу представим как гладкую непересекающуюся поверхность S . Пусть M – некоторая точка на этой поверхности и n – единичная нормаль к поверхности в точке M . Направление нормали выберем так, чтобы она была направлена в сторону фазы с большим значением концентрации. Межфазная поверхность перемещается. Пусть ее скорость в точке M равна v . Обозначим область, лежащую перед поверхностью раздела знаком плюс, а область, лежащую за этой поверхностью, – знаком минус. При переходе через поверхность концентрация меняется скачком с величины c_- до величины c_+ . Закон сохранения массы при переходе через межфазную границу записывается в виде [8]

$$(c_+ - c_-) n \cdot v = -n \cdot (D \nabla c|_+ - D \nabla c|_-). \quad (2)$$

Выражение (2) представляет собой граничное условие на межфазной поверхности. Величины c_+ , c_- – постоянные, входящие в число исходных данных. Если фаз несколько, граничные условия Стефана записываются для каждой межфазной поверхности.

Помимо условий на межфазных границах функция c должна удовлетворять граничным условиям на поверхности тела. Пусть тело, в котором протекает изучаемый процесс, занимает область V , ограниченную непересекающейся поверхностью S с единичной внешней нормалью N . На части поверхности S , обозначаемой S_p , заданы главные граничные условия, а на остальной ее части, обозначаемой S_n , заданы естественные граничные условия [9]

$$S = S_p \cup S_n; \quad x_k \in S_p: c = c_p(t, x_k); \quad x_k \in S_n: N \cdot \nabla c = -\frac{j_n(t, x_k)}{D}, \quad (3)$$

где $c_p(t, x_k)$, $j_n(t, x_k)$ – заданные функции. Последняя из них представляет собой проекцию диффузионного потока $J = -D\nabla c$ на нормаль к поверхности тела.

Должно выполняться также начальное условие $t=0$: $c = c_s(x_k)$, где $c_s(x_k)$ – заданная функция координат.

Цель дальнейших преобразований – аппроксимация разрывного решения задачи непрерывным. При этом, конечно, условие Стефана (2) выпадает из числа граничных условий задачи. Но так как и уравнение (1), и граничное условие (2) представляют собой следствия одного и того же уравнения баланса массы, можно, в принципе, получить непрерывное решение, согласующееся с условием (2) со сколь угодно высокой точностью.

Решение уравнения (1) при заданных начальном и граничных условиях, а также функции $D(c)$, единственно [9]. При построении непрерывного аппроксимирующего решения функция $D(c)$ определяется неоднозначно. В интервале (c_-, c_+) ее необходимо доопределить. Каждой выбранной зависимости в упомянутом интервале будет соответствовать свое решение задачи. Анализ показал, что функция $D(c)$ в интервале (c_-, c_+) должна быть равна нулю. Именно такая зависимость принималась при рассмотрении приведенного ниже примера.

Пусть $\varphi(x_k)$ – произвольная непрерывная кусочно-гладкая функция координат. Слабая формулировка задачи [5] получается из уравнения

$$\int_V \left[\frac{\partial c}{\partial t} - \nabla \cdot (D\nabla c) \right] \varphi dV = 0, \quad (9)$$

которое должно выполняться для всех возможных функций $\varphi(x_k)$. Согласно фундаментальной лемме вариационного исчисления [10], при этом уравнение (9) эквивалентно уравнению (1). В результате интегрирования по частям и преобразования объемного интеграла в поверхностный уравнение (9) с учетом равенства (3) преобразуется к виду

$$\int_V \left(\frac{\partial c}{\partial t} \varphi + D \nabla c \cdot \nabla \varphi \right) dV + \int_{S_n} j_n \varphi dS + \int_{S_p} j_p \varphi dS = 0. \quad (10)$$

Здесь $j_p(t, x_k)$ – проекция диффузионного потока на нормаль к поверхности S_p , то есть там, где задано главное граничное условие. В отличие от функции $j_n(t, x_k)$ эта функция неизвестна.

Слабым решением уравнения (10) является функция $c(t, x_k)$, непрерывная в области V . В отличие от классического решения, ее производные по пространственным координатам и коэффициент диффузии D , рассматриваемый как функция пространственных координат, могут иметь разрывы первого рода. Это и позволяет получить решение задачи Стефана как слабое решение уравнения (10).

Выделим из пространства $\{\varphi\}$ подпространство функций $\{\psi\}$, обращающихся в нуль при $x_k \in S_p$. Обозначим через $\{\theta\}$ дополнение к подпространству $\{\psi\}$. Уравнение (10) при этом становится эквивалентно двум уравнениям

$$\int_V \left(\frac{\partial c}{\partial t} \psi + D \nabla c \cdot \nabla \psi \right) dV + \int_{S_n} j_n \psi dS = 0, \quad (11)$$

$$\int_V \left(\frac{\partial c}{\partial t} \theta + D \nabla c \cdot \nabla \theta \right) dV + \int_{S_n} j_n \theta dS + \int_{S_p} j_p \theta dS = 0. \quad (12)$$

Так как j_p входит только в уравнение (12), функция $c(t, x_k)$ определяется из одного уравнения (11). Затем, если это необходимо, из уравнения (12) при уже известной функции $c(t, x_k)$ находится j_p .

Из-за того, что коэффициент диффузии D является функцией концентрации, задача определения функции $c(t, x_k)$ нелинейна. Поэтому непосредственное применение обобщенного метода Галеркина к уравнению (11) приводит к системе нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений высокого порядка. Проще перейти в уравнениях (11), (12) к конечным разностям по времени и уже к конечноразностным уравнениям применить обобщенный метод Галеркина.

Для интегрирования по времени в настоящей работе применена конечноразностная схема Кранка-Николсон [4]. Пусть Δt – заданная длина временных интервалов. Обозначим

$$t^m = m\Delta t; \quad m = 0, 1, 2, \dots; \quad c^m(x_k) = c(t^m, x_k); \quad D^m = D(c^m); \quad j^m = j(t^m).$$

Для $(m+1)$ -го интервала можно записать приближенные равенства

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{c^{m+1} - c^m}{\Delta t}; \quad D\nabla c = \frac{1}{2}(D^{m+1}\nabla c^{m+1} + D^m\nabla c^m); \quad j = \frac{1}{2}(j^{m+1} + j^m),$$

где величины с индексом m – значения в начале интервала – известны. Уравнения (11), (12) преобразуются к виду

$$\int_V \left(D^{m+1}\nabla c^{m+1} \cdot \nabla \psi + \frac{2c^{m+1}}{\Delta t} \psi \right) dV = - \int_{S_n} (j_n^{m+1} + j_n^m) \psi dS - \int_V \left(D^m\nabla c^m \cdot \nabla \psi - \frac{2c^m}{\Delta t} \psi \right) dV, \quad (13)$$

$$\int_{S_p} j_p^{m+1} \theta dS = - \int_{S_p} j_p^m \theta dS - \int_{S_n} (j_n^{m+1} + j_n^m) \theta dS - \int_V \left[\frac{2(c^{m+1} - c^m)}{\Delta t} \theta + (D^{m+1}\nabla c^{m+1} + D^m\nabla c^m) \cdot \nabla \theta \right] dV, \quad (14)$$

где величины, стоящие в правых частях уравнений, известны. Получаемые в результате решения уравнений (13), (14) функции с индексом $(m+1)$ служат начальными значениями для следующего интервала.

Уравнения (13), (14) решаются обобщенным методом Галеркина [3]. Пусть $\psi_{(i)}$ – базис подпространства $\{\psi\}$. Функции $\psi_{(i)}$ называются координатными функциями [3]. Решение задачи ищется в виде

$$c^{m+1} = w^{m+1} + \sum_{i=1}^{\infty} a_{(i)}^{m+1} \psi_{(i)}(x_k), \quad (15)$$

где функция $w^{m+1}(x_k)$ задана и подчинена требованию

$$x_k \in S_p : w^{m+1}(x_k) = c_p(t^{m+1}, x_k).$$

При этом главные граничные условия (3) удовлетворяются. В отличие от классического метода Галеркина разложение (15), как и в методе Ритца, не обязано удовлетворять естественным граничным условиям.

Так как любой элемент подпространства $\{\psi\}$ представляет собой линейную комбинацию базисных элементов, достаточно, чтобы уравнение (13) было справедливо для всех координатных функций $\psi_{(l)}$, $l = 1, 2, \dots$. После подстановки разложения (15) в уравнение (13) и последующего интегрирования для всех функций $\psi_{(l)}$ получается бесконечная система уравнений относительно коэффициентов разложения $a_{(i)}^{m+1}$. В результате ее решения находится функция $c^{m+1}(x_k)$. Отметим, что эта система уравнений нелинейна. Чтобы ее линеаризовать, можно, как это сделано в настоящей работе, ввести итерационный процесс для определения D^{m+1} ,

положив в первом приближении $D^{m+1} = D^m$. При достаточно малом шаге Δt можно обойтись без последующих итераций.

После того как определена функция $c^{m+1}(x_k)$, находится функция $j_p^{m+1}(x_k)$. Пусть $\theta_{(i)}$ – базис подпространства $\{\theta\}$. Функция $j_p^{m+1}(x_k)$ ищется в виде

$$j_p^{m+1} = \sum_{i=1}^{\infty} b_{(i)}^{m+1} \theta_{(i)}(x_k), \quad x_k \in S_p.$$

Требование, чтобы уравнение (14) выполнялось для каждой координатной функции $\theta_{(i)}$, $i=1,2,\dots$, приводит к системе линейных алгебраических уравнений относительно коэффициентов разложения $b_{(i)}^{m+1}$.

В настоящем исследовании для решения уравнений (13), (14) применялся метод конечных элементов [5]. Координатными функциями в нем являются обобщенные функции с компактными носителями – конечными элементами. В приведенном ниже примере расчета использованы простейшие элементы [5] – отрезки прямой с узлами на концах.

В качестве примера применения предложенного метода рассмотрено моделирование процесса фазообразования в системе никель-титан при температуре 900°C . Концентрационные диапазоны существования фаз приведены в Таблице 1 [11].

Таблица 1. Промежуточные фазы системы $Ti-Ni$ и диапазоны изменения концентрации никеля в них

№ фазы	1	2	3	4	5
Фаза	Ni	TiNi ₃	TiNi	Ti ₂ Ni	Ti
Диапазон концентраций	1 – 0,892	0,78 – 0,708	0,523 – 0,485	0,40 – 0,292	0,085 – 0

Значение коэффициента диффузии принимается равным $D = 9,43 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ [12]. Длина пространственного интервала $\ell = 120$ мкм. На границах интервала диффузионный поток считается равным нулю. Начальное условие имеет вид

$$c_s(x) = \begin{cases} 1, & x \in [0,60) \\ 0, & x \in [60,120] \end{cases}$$

Относительная погрешность расчета $< 10^{-3}$ достигнута при разбиении пространственного интервала на 2000 конечных элементов и шаге по времени $\Delta t = 10^{-2}$ с. Некоторые результаты расчетов представлены на рис. 1. Как следует из графиков, изображенных на этом рисунке, фазы 2-4 возникают в самом начале диффузионного процесса. Их дальнейший

рост происходит с различными скоростями и сопровождается уменьшением исходных фаз 1, 5. Кинетика изменения количеств фаз в ходе диффузионного их взаимодействия находится в хорошем соответствии с данными рентгеновского фазового анализа, приведенными в работе [1].

Свидетельством эффективности предложенного метода расчета является тот факт, что даже для момента времени $t = 8$ часов, то есть через 2,88 млн. шагов по времени, фазовые границы не расплываются и диапазоны изменения фаз соответствуют заданным интервалам.

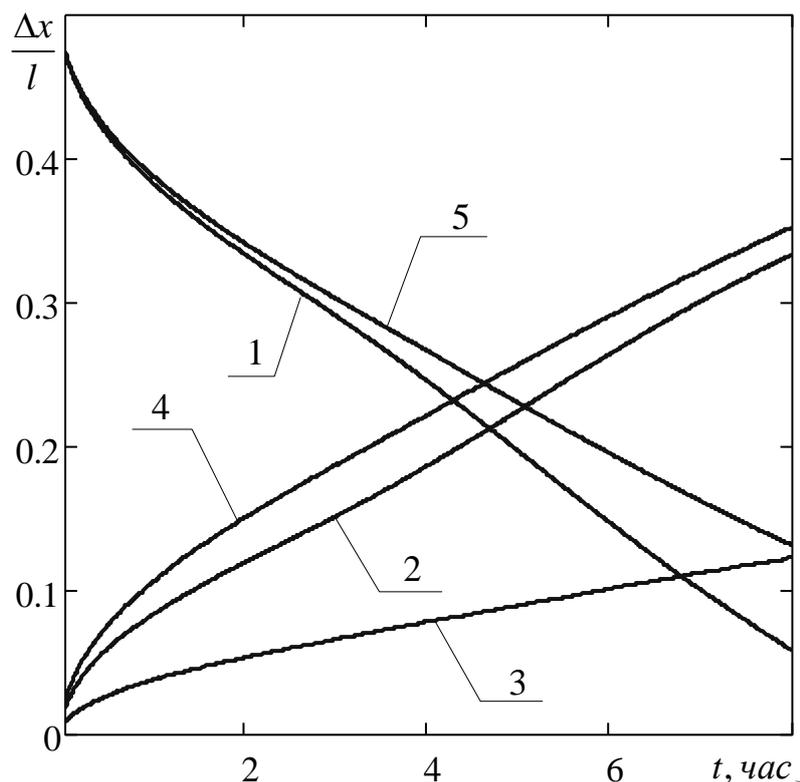


Рис. 1. Зависимости относительной ширины фаз от времени; 1 - 5 — номера фаз, соответствующие данным Таблицы

Библиографический список:

1. **Касимцев, А.В.** Фазовые и структурные превращения при получении порошков интерметаллидов / А.В. Касимцев, В.В. Жигунов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2009. — №3. — С. 5-11.
2. **Самарский, А.А.** Вычислительная теплопередача / А.А. Самарский, П.Н. Вабищевич. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — 784 с.
3. **Михлин, С.Г.** Вариационные методы в математической физике / С.Г. Михлин. — М.: Наука, 1970. — 512 с.
4. **Рихтмайер, Р.Д.** Разностные методы решения краевых задач / Р.Д. Рихтмайер, К. Мортон. — М.: Мир, 1972. — 418 с.
5. **Зенкевич, О.** Конечные элементы и аппроксимация / О. Зенкевич, К. Морган. — М.: Мир, 1986. — 318 с.

6. **Каменомостская, С.Л.** О задаче Стефана / С.Л. Каменомостская // Математический сборник. – 1961. – Т. 53 (95). – № 4. – С. 489-514.
7. **Мейрманов, А.М.** Задача Стефана / А.М. Мейрманов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 239 с.
8. **Любов, Б.Я.** Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах / Б.Я. Любов. – М.: Наука, 1981. – 296 с.
9. **Курант, Р.** Уравнения с частными производными / Р. Курант. – М.: Мир, 1964. – 830 с.
10. **Курант, Р.** Методы математической физики: в 2 т. / Р. Курант, Д. Гильберт. – М.: Гостехиздат, 1951. Т. 1. – 538 с.
11. **Лякишев, Н.П.** Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. / Н.П. Лякишев, О.А. Банных, Л.Л. Рохлин; под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. Т. 3. – 872 с.
12. **Bastin, G.F.** Diffusion in the titanium-nickel system: II. Calculations of chemical and intrinsic diffusion / G.F. Bastin, G.D. Rieck // Metallurgical Transactions B. – 1974. – V. 5. – № 8. – P. 1827-1831.