

О.І. Нестеренко

Вплив послідовної появи фаз на кінетику руху міжфазних границь в багатофазному дифузійному шарі

Український державний хіміко-технологічний університет,
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, 49005, E-mail: ugxtu@dicht.dp.ua.

Вирішена задача про еволюцію структури та складу багатофазного дифузійного шару з урахуванням послідовної появи нових фаз. В розглянутому випадку лімітуючим процесом є не дифузія, а процес обміну на зовнішній поверхні металу. Цей процес призводить до порушення закону параболічного росту фаз. Проаналізована кінетика росту фаз.

Результати комп'ютерного моделювання процесу азотування заліза знаходяться в добрій відповідності з результатами експерименту.

Ключові слова: дифузія, фаза, міжфазна взаємодія, структура, склад, міжфазна границя еволюція шарів фаз.

Стаття поступила до редакції 15.04.2003; прийнята до друку 19.11.2003.

I. Вступ

При дифузійному насиченні в деяких металах формується багатофазна дифузійна зона, що складається з шарів фаз, і при цьому спостерігається послідовна поява фаз.

Проблема затримки появи проміжної фази (існування латентного періоду) пояснюється [1] специфікою співвідношення параметрів G_q , а також існуванням деякої малої критичної товщини $\Delta\Gamma_{qk}$, при котрій стає можливим існування суцільного шару фази. Тут q – це номер шару фази, якщо рахувати від зовнішньої поверхні зразка (поверхні дифузійного насичення), а $G_q = (C_q^{q-1} - C_q^{q+1}) / \Delta\Gamma_q$. (C_q^{q-1} та C_q^{q+1} – рівноважні концентрації дифузанта в q -тій фазі на границях з $(q-1)$ та $(q+1)$ фазами, відповідно; $\Delta\Gamma_q$ – товщина шару q – тої фази в деякий момент часу t).

В той же час, латентний період появи фази може спостерігатися і при кінетичній стадії [2], коли не дифузія, а процеси обміну, що течуть на поверхні зразка, є лімітуючими. Внаслідок цього за деякий період часу потік атомів дифузанта через поверхню насичення, який контролюється процесами обміну, залишається меншим того потоку, який міг би здійснюватись дифузією вглиб матриці при даній температурі. Тому біля самої поверхні ($x = 0 + 0$) складаються умови, які виключають можливість появи фази більш багатого дифузантом, ніж вже

існуюча фаза, яка може бути, ще й зростає. По мірі зростання цієї фази зменшується дифузійний потік атомів елемента насичення вглиб матриці (параметр G зменшується) і в околі поверхні насичення можуть скластися умови, які допускають виникнення нової фази, котра буде почерговою (q – тою по діаграмі стану), якщо виконається умова

$$j|_{x=0+0} \geq G_{qk} > G_{q+1}, \quad G_{qk} = \frac{C_q^{q-1} - C_q^{q+1}}{\Delta\Gamma_{qk}};$$

де $j|_{x=0+0}$ – потік атомів дифузанта через поверхню насичення.

Так як описаний механізм якісно інваріантний механізму [1], лише з тою різницею, що потік через $(q-1)$ фазу (G_{q-1}) в даному випадку є потоком через нерухому поверхню насичення, який лімітується процесами обміну на цій поверхні, характерні риси еволюції міжфазних границь [1] в моменти появи нових фаз, взагалі, повинні зберігатися. Тобто друга похідна товщини $(q+1)$ -ої фази по часу в момент появи q -тої фази повинна мати стрибок, що виявляється в різкій зміні кривизни по модулю. Інакше кажучи, в момент появи q -тої фази, крива залежності товщини $(q+1)$ фази від часу переходить в іншу криву з загальною дотичною в точці переходу, але зі стрибком кривизни.

Співвідношення параметрів та їх уточнені значення в фазах системи „залізо - азот” при $T = 873 \text{ K}$

№ фази	Фаза	Співвідношення параметрів в фазах системи				Уточнені значення	
		$D_q \cdot 10^{12}$ м/с ²	ΔC_q , мас % [3]	$D_q \Delta C_q \cdot 10^{14}$ $\frac{\text{м}^2 \cdot \text{мас}\%}{\text{с}}$	Джерело	$D_q \cdot 10^{12}$ м/с ²	$D_q \Delta C_q \cdot 10^{14}$ $\frac{\text{м}^2 \cdot \text{мас}\%}{\text{с}}$
4	α	1,6	0,1	16	[5]	0,75	7,5
3	γ	$8 \cdot 10^{-4}$	0,29	$2,32 \cdot 10^{-2}$	[5]	0,15	4,35
2	γ'	$4,56 \cdot 10^{-1}$	0,76	34,7	[6]	$4,76 \cdot 10^{-2}$	3,61
1	ϵ	$4,73 \cdot 10^{-2}$	0,93	4,4	[6]	$6,05 \cdot 10^{-2}$	5,6

II. Постановка задачі

Будемо досліджувати кінетику дифузійних процесів при насиченні, яка супроводжується послідовною появою шарів нових фаз, на прикладі азотування заліза. При цьому, окрім рішення прямої задачі, – визначення еволюції концентраційного профілю і координат міжфазних границь, зробимо спробу вирішення оберненої задачі, – пошук кількісного опису граничної умови на поверхні насичення.

Відзначимо, що рішення оберненої задачі уявляє собою значні труднощі, тому що невідомими є не тільки константи, що входять до рівняння граничної умови, але і вид самої функції. При такій трансцендентності важко уявити собі алгоритм, який забезпечить збігання рішення оберненої задачі до істинного. Зробимо таким чином: будемо гіпотетувати вид функції, що описує граничну умову, а потім визначимо константи, що входять в неї, порівнюючи рішення прямої задачі з експериментальними даними (координатами положення міжфазних границь). Аналітичне рішення як прямої, так і оберненої задачі в такій постановці здобути неможливо.

Урахування взаємодії фаз, що зростають, та наявність рухомих міжфазних границь значно ускладнюють математичний опис еволюції структури і складу багатофазного дифузійного шару. Дифузійні процеси в кожній із фаз описуються рівняннями:

$$\frac{\partial C_q}{\partial t} = D_q \frac{\partial^2 C_q}{\partial x^2};$$

$$q = 1, 2, \dots, Q; \quad \Gamma_{q-1} \leq x \leq \Gamma_q; \quad (1)$$

$$\Gamma_0(0) = 0; \quad \Gamma_Q(t) = 1.$$

Тут C_q, D_q – концентрація та коефіцієнт дифузії елемента насичення (азоту) в q -тій фазі;

q – номер фази (відраховується від поверхні насичення);

Q – кількість шарів фаз в дифузійній зоні на момент часу t ;

Γ_q – координата правої границі q – тої фази.

Так як азот майже відсутній в залізі в початковий момент, а зразок заліза має геометричні розміри, які значно перевищують розміри дифузійної зони, то початкова умова і одна з граничних умов запишуться в вигляді, відповідно:

$$C_Q(x, 0) = 0; \quad (2)$$

$$C_Q(\infty, t) = 0; \quad (3)$$

На рухомих міжфазних границях виконуються умови

$$C_q(\Gamma_{q-1}, t) = C_{q-1}^{q-1}; \quad q = 2, 3, \dots, Q; \quad (4)$$

$$C_q(\Gamma_q, t) = C_{q+1}^{q+1}; \quad q = 1, 2, \dots, Q-1. \quad (5)$$

Всі дифузійні процеси в багатофазній системі взаємозв'язані, так як на кожній рухомій міжфазній границі повинна виконуватись умова балансу маси: на лівій границі q -тої фази

$$-D_{q-1} \frac{\partial C_{q-1}}{\partial x} \Big|_{\Gamma_{q-1}} = -D_q \frac{\partial C_q}{\partial x} \Big|_{\Gamma_{q-1}} + (C_{q-1}^q - C_{q-1}^{q-1}) \frac{\partial \Gamma_{q-1}}{\partial t}; \quad q = 2, 3, \dots, Q;$$

на правій границі q -тої фази

$$-D_q \frac{\partial C_q}{\partial x} \Big|_{\Gamma_q} = -D_{q+1} \frac{\partial C_{q+1}}{\partial x} \Big|_{\Gamma_q} + (C_{q+1}^{q+1} - C_{q+1}^q) \frac{\partial \Gamma_q}{\partial t}; \quad q = 1, 2, \dots, Q-1. \quad (5)$$

Гранична умова на поверхні насичення ($x=0+0$), яка буде здобута пізніше (рівняння (6)),

та рівняння (1) – (5) уявляють собою замкнену систему, яка описує дифузію в багатофазному

дифузійному шарі з рухомими границями фаз.

III. Моделювання послідовної появи шарів фаз

Аналіз діаграм стану системи „залізо-азот” показує, що в інтервалі температур від 823 К до 1073 К при азотуванні може існувати від трьох до чотирьох фаз [3]. Для загальності зупинимося на найскладнішому варіанті - азотування заліза при 873 К, коли покриття уявляє собою шари чотирьох фаз: 1 - ϵ ; 2 - γ' ; 3 - γ ; 4 - α - твердий розчин азоту в залізі.

Аналіз літературних даних по коефіцієнтах дифузії при $T = 873$ К показав (див. табл. 1), що співвідношення параметрів $D_q \Delta C_q$ в фазах таке, що при наявності всіх фаз системи в дифузійній зоні, шари фаз ϵ - та γ - будуть найтонкішими (особливо γ -фаза), що суперечить експериментальним даним. Так в [4] результати експериментів свідчать про обернене: значні товщини шарів ϵ - та γ - фаз при незначній товщині γ' - фази. Як наслідок, при визначенні коефіцієнтів дифузії була припущена похибка. При цьому, якщо врахувати тісний взаємозв'язок еволюції кожної із фаз зі співіснуючими фазами, то неможливо стверджувати, що похибка виникла при розрахунку коефіцієнта дифузії як в γ -, так і в ϵ - фазах, що і було підтверджено розрахунками з використанням методики [1] дослідних даних [6]. Треба підкреслити, що приведені нижче уточнені значення ефективних коефіцієнтів дифузії неможливо враховувати точними, тому що дані, що використовувались, здобуті в результаті дифузійного експерименту, граничні умови котрого відрізняються від умов, що виконуються при дифузійному зварюванні зразків, як цього потребує методика [1].

Як видно з табл. 1 значна похибка виникла при розрахунку коефіцієнта дифузії в γ - фазі. Похибки в інших фазах незначні. Параметр $D_q \Delta C_q$ для всіх фаз практично однаковий і якби насичення лімітувалося тільки дифузиею у фазах, то всі фази з'явилися б в складі покриття практично одночасно, що суперечить експериментальним результатам. Таким чином, при азотуванні заліза лімітуючими є процеси обміну, які течуть на поверхні насичення. Це не дозволяє зробити припущення, що на поверхні насичення підтримується стала концентрація азоту, навпаки, це є свідомством більше на користь того, що на цій поверхні відбувається зміна концентрації азоту по часу. Найбільш ймовірно зробити припущення, що на поверхні насичення підтримується стале значення потоку атомів азоту. Тоді друга гранична умова запишеться у вигляді

$$-D_1 \left. \frac{\partial C_1}{\partial x} \right|_{x=0+0} = E, \quad (6)$$

тут E – деяка константа.

Рішення системи рівнянь (1)-(6), що моделює азотування заліза, було здобуто з використанням методу допоміжної сітки [7,8].

Результати моделювання добре корегують з експериментальними даними [6] при $E = 8,2 \cdot 10^{-9}$ мас%/м/с (рис. 1).

IV. Аналіз результатів моделювання

Як показав аналіз результатів моделювання, незалежно від того, що азотування заліза лімітується процесами масообміну на поверхні насичення, при появі на останній шару кожної почергової більш багаті дифузантами фази залежність від часу товщини шару фази, яка до цього моменту була найбільш багаті, різко змінюється і переходить в іншу криву (рис. 1). З деяким запізненням, обумовленим рухливістю дифузанта в фазах, розвитком фаз та шириною їх областей гомогенності, це впливає і на закон зростання шарів фаз, навіть тих, які не є безпосередніми сусідами фази, що з'явилася (рис 1, крива 3 при $t = 2,5-3$ год).

Цей результат ідентичний висновкам [1], зробленим при розгляді затримки появи проміжкових фаз, яка обумовлена кінетикою їх зародження. Але в нашому випадку, якби процес лімітувався дифузиею, то завдяки малій розбіжності параметрів $D_q \Delta C_q$ (табл. 1), всі фази згідно [1] з'явилися б практично одночасно. Значить в даному випадку тільки кінетика процесів масообміну на поверхні насичення є причиною послідовної появи фаз.

Різке зменшення швидкості зростання шару фази в результаті появи шару більш багаті дифузантами фази (рис. 1) має просте фізичне пояснення – фаза що з'явилася частково блокує потік дифузанта в глибинні шари багатофазного дифузійного шару,

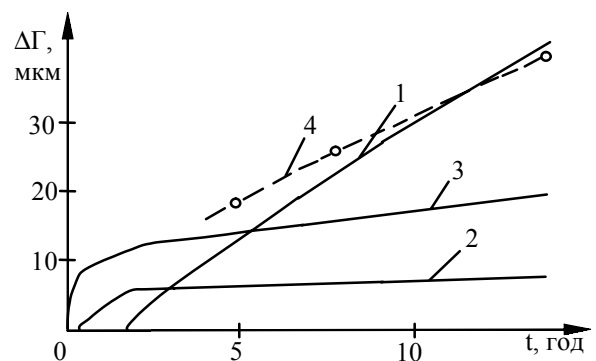


Рис. 1. Зміна товщини шарів фаз з часом при послідовній їх появі: 1, 2, 3 – номери фаз; 4 – експеримент [6].

тому що використовує на свій розвиток частину дифузанта, який поступає через поверхню насичення.

V. Висновки

1. За допомогою методу допоміжної сітки здобуто розв'язок дифузійної задачі про формування багатофазного дифузійного покриття за умови послідовної появи нових шарів фаз.

2. На прикладі азотування заліза доведено, що кінетика процесів масообміну на поверхні насичення є причиною послідовної появи нових шарів фаз.

3. Порушення закону параболічного зростання фаз в випадку, коли не дифузія, а процес обміну на поверхні насичення є лімітуючим, мають ідентичні особливості.

Нестеренко О.І. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізики.

- [1] К.П. Гуров, Б.А. Карташкин, Ю.Э. Угасте. *Взаимная диффузия в многофазных математических системах*. Наука, М. 350 с. (1981).
- [2] Б.С. Бокштейн. *Диффузия в металлах*. Металлургия, М. 248 с. (1978).
- [3] М. Хансен, К. Андерко. *Структура двойных сплавов*. Металлургиздат, М. 607 с. (1962).
- [4] *Химико-термическая обработка металлов и сплавов*. П/р. Л.С. Ляховича. Металлургия, М. 420 с. (1981).
- [5] *Свойства элементов*. П/р. Г.В. Самсонова. Металлургия, М. 599 с. (1976).
- [6] Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган. *Азотирование стали*. Металлургия, М. 176 с. (1982).
- [7] A.I. Nesterenko, N.G. Nesterenko and S.I. Kulikov. The solution of the two-dimensional Stefan problem in a multiply connected domain // *Comput. Maths Math. Phys.*, **33**(3), pp. 365-375 (1993)
- [8] А.И. Нестеренко, Н.Г. Нестеренко, С.Л. Линянский. Новая схема переменных направлений для решения задачи нестационарного диффузионного распада твердого раствора. // *МФ и НТ*, **16**(6), сс. 3-12 (1994).

A.I. Nesterenko

The Consecutive Appearance Phase Influence in Kinetic Growth Interphase Boundary in a Multiphase Diffusion Layer

*Ukrainian State Chemical-Technological University,
av. Gagarin, 8, Dnipropetrovck, 49005, E-mail: ugxtu@dict.dp.ua*

The task about structure and composition evolution of multiphase diffusion layer with taking into account of the layer new phases consecutive appearance has been solved. In the range covered the exchange process on the metal outer surface is the rate-determining factor. This process brings to the violation of the parabolic growth phases law. The phases growth kinetic analysis has been performed.

The results of computer simulation of the nitrogen diffusion in an iron have a good correspondence with experimental data.