

О.І. Нестеренко, М.Г. Нестеренко

## Витискування елементів проникнення в перехідній зоні під дифузійними шарами, що зростають

Український державний хіміко-технологічний університет, просп. Гагаріна, 8,  
Дніпропетровск 49005; e-mail: [ngn1950@ukr.net](mailto:ngn1950@ukr.net)

Розглянута кінетика дифузії елементів проникнення на прикладі дифузійного насичення бором та сіліцієм залізо-вуглецевої матриці ( $g$ -залізо). В процесі дифузійного насичення утворюються і ростуть шари інтерметалідів системи Fe-B-Si, а вуглець витискується углиб матриці. Розглянуті лінійний, параболічний та логарифмічний закони руху міжфазної границі між шарами інтерметалідів і сталеву матрицю та розв'язані задачі про дифузійний перерозподіл вуглецю в перехідній зоні. Встановлено, що в усіх розглянутих випадках внаслідок виштовхування вуглецю відбувається підвищення його концентрації на рухомій міжфазній границі. У випадку: а) лінійного закону руху концентрація вуглецю на міжфазній границі зростає пропорційно товщині нанесеного захисного покриття; б) параболічного закону руху концентрація вуглецю на границі залишається сталою; в) логарифмічного закону руху концентрація вуглецю на міжфазній зменшується з часом.

**Ключові слова:** тверде тіло, дифузія, міжфазна границя, дифузійне насичення, перерозподіл вуглецю.

Стаття постуила до редакції 13.03.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

### Вступ

Сучасне технологічне обладнання та технологічні процеси вимагають покращення якості конструкційних матеріалів, що працюють при високих температурах та в агресивних середовищах. Ефективним засобом збільшення зносо- та термостійкості, а також зниження швидкості окислення металів та сплавів є утворення на їх поверхні захисних шарів. Збільшення зносо- та корозійної стійкості вуглецевих сталей, які є основним конструкційним матеріалом більшості технологічних пристроїв, досягається шляхом нанесення боридних, силіцидних та боросиліцидних захисних шарів [1, 2].

При нанесенні цих шарів формуються та ростуть дифузійні шари боридів, силіцидів та боросиліцидів [2]. Вуглець, що є домішкою проникнення в залізній матриці, буде "виштовхуватися" углиб сталі дифузійними шарами, що ростуть, які складаються з інтерметалідів елементів проникнення бора та сіліція з залізом [2]. Іншими словами, при формуванні захисних шарів відбувається виштовхування вуглецю елементами проникнення бором та сіліцієм. В результаті такої дифузії елементів проникнення під дифузійними шарами, що ростуть та складаються з інтерметалідів систем Fe-B, Fe-Si и Fe-B-Si, утворюється перехідна зона із збільшеною кількістю

вуглецю [2]. Збільшення концентрації вуглецю під границею: дифузійні шари - сталева матриця (в подальшому будемо називати її міжфазна границя), призводить до утворення в перехідній зоні перліту та погіршенню механічних властивостей перехідної зони. Зростання зерен перліту суттєво залежить від швидкості руху цієї границі [2].

Вплив швидкості руху цієї границі на перерозподіл вуглецю є предметом цього дослідження.

### I. Постановка задачі

Дифузія вуглецю в напівнескінченну матрицю з міжфазною границею  $\Gamma(t)$  визначається рівнянням

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x, t), \quad \Gamma(t) \leq x < \infty; \quad (1)$$

де  $C(x, t)$  - концентрація вуглецю в сталевій матриці;  $D$  - коефіцієнт дифузії вуглецю в сталевій матриці.

Початкова умова: вуглець рівномірно розподілено в сталевій матриці

$$C(x, 0) = C_0; \quad (2)$$

де  $C_0$  - первісна концентрація вуглецю у сталі.

Граничні умови:

а) на міжфазній границі

$$x = \Gamma(t) \quad -D \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \Big|_{x=\Gamma(t)} = v C(\Gamma(t), t); \quad (3)$$

де  $v = \frac{\partial}{\partial t} \Gamma(t)$  - швидкість міжфазної границі;

б) в глибині сталеві матриці

$$C(\infty, t) = C_0 \quad (4)$$

Швидкість міжфазної границі залежить від способу нанесення [3] і властивостей захисних шарів, що утворюються. Тому у загальному випадку запишемо рівняння руху міжфазної границі у вигляді

$$\Gamma = \Gamma(t) \quad (5)$$

Система рівнянь (1)-(5) повністю визначає перерозподіл вуглецю в сталевій матриці.

## II. Розв'язок задачі

Система рівнянь (1)-(5) для деяких законів руху міжфазної границі допускає аналітичне рішення якщо перейти у рухому систему координат, прив'язану до міжфазної границі. Перепишемо систему рівнянь (1)-(5) в цій системі координат

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x, t) + v \frac{\partial}{\partial x} C(x, t), \quad 0 \leq x < \infty; \quad (6)$$

$$C(x, 0) = C_0; \quad -D \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \Big|_{x=0} = v C(0, t); \quad (8)$$

$$C(\infty, t) = C_0 \quad (9)$$

$$\Gamma = \Gamma(t) = 0 \quad (10)$$

Як показано в роботах [4, 5], в залежності від крайових умов рух міжфазної границі має складний характер і може суттєво відрізнятися від параболічного закону руху міжфазної границі. Введемо деякі просторовий та той, що визначає час, масштабні фактори  $x_0$  и  $t_0$  відповідно, які визначають кінетику руху міжфазної границі і виконаємо заміну змінних в рівняннях (6)-(10), використовуючи ці масштабні фактори:

$$z = \frac{x}{x_0} \quad t = \frac{t}{t_0}; \quad D' = \frac{Dt_0}{x_0^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} C(z, t) = D \frac{\partial^2}{\partial z^2} C(z, t) + v \frac{\partial}{\partial z} C(z, t), \quad 0 \leq z < \infty; \quad (11)$$

$$C(z, 0) = C_0; \quad (12)$$

$$-D' \frac{\partial}{\partial z} C(z, t) \Big|_{z=0} = v C(0, t); \quad (13)$$

$$C(\infty, t) = C_0. \quad (14)$$

Окремо відзначимо, що узагальнений параметр  $D'$  має у собі константи швидкості руху границі  $(x_0, t_0)$  і коефіцієнт дифузії вуглецю в сталевій матриці  $(D)$ , що залежить від температури насичення.

Найбільш часто зустрічаються наступні закони руху міжфазної границі: лінійний, параболічний та логарифмічний.

Система рівнянь (6)-(10) у випадку лінійного та параболічного закону руху міжфазної границі має аналітичний розв'язок. Ці рішення наведено у [6].

Проаналізуємо їх.

### 2.1. Лінійний закон руху міжфазної границі.

В цьому випадку рівняння (6) має вигляд  $\Gamma = kt$ ;  $k = \text{const}$ , а швидкість руху границі буде

$$v = \frac{d}{dt} \Gamma(t) = k = \frac{x_0}{t_0}.$$

У роботі [6] отримано залежність концентрації вуглецю на міжфазній границі від швидкості руху останньої та коефіцієнту проникнення вуглецю через цю границю.

Якщо міжфазна границя є непроникною для вуглецю, то розподіл концентрації у сталевій матриці визначається функцією

$$C(z, t) = C_0 \left( 1 - \frac{1}{2} \operatorname{Erfc} \left[ \frac{z}{2\sqrt{D't}} + \frac{\sqrt{D't}}{2} \right] + \exp(-z) \operatorname{Erfc} \left[ \frac{z}{2\sqrt{D't}} - \frac{\sqrt{D't}}{2} \right] \left( \frac{1-z+D't}{2} \right) + \sqrt{\frac{D't}{p}} \exp \left( - \left( \frac{z}{2\sqrt{D't}} + \frac{\sqrt{D't}}{2} \right)^2 \right) \right) \quad (15)$$

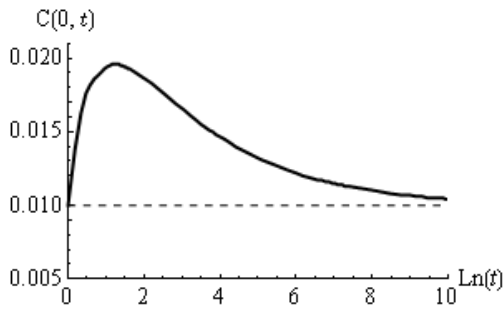
Поведінка цієї функції при  $x=0$ , що відповідає концентрації вуглецю на міжфазній границі, визначається рівнянням:

$$C(0, t) = C_0 \left( 1 - \frac{1}{2} \operatorname{Erfc} \left[ \frac{\sqrt{D't}}{2} \right] + \operatorname{Erfc} \left[ -\frac{\sqrt{D't}}{2} \right] \left( \frac{1+D't}{2} \right) + \sqrt{\frac{D't}{p}} \exp \left( - \left( \frac{\sqrt{D't}}{2} \right)^2 \right) \right) \quad (16)$$

Для кількісного аналізу функції (15) були використані наступні значення параметрів:

$$1) C_0 = 0.01; \quad D' = 1;$$

Графік функції (15) при відповідних значеннях



**Рис. 1.** Залежність концентрації вуглецю на міжфазній границі від часу при лінійному законі руху міжфазної границі (суцільна лінія). Пунктирна лінія – асимптота.

$C_0$  та  $D$  наведено на рис. 1.

Як слідує з (15), по-перше, у будь-який момент часу концентрація вуглецю на міжфазній границі завжди більша, ніж в перехідній зоні, що коректно відображає фізичний зміст виштовхування вуглецю: вуглець може дифундувати тільки углиб матриці. По-друге, зміна концентрації вуглецю на міжфазній границі асимптотично наближається до лінійної залежності. Останнє найбільш чітко видно на рис. 1. Швидкість зростання концентрації вуглецю на міжфазній границі (тангенс кута нахилу асимптоти) згідно (16) визначається співвідношенням

$$\left. \frac{\partial C(0, t)}{\partial t} \right|_{t \rightarrow \infty} = \frac{C_0}{D} \quad (17)$$

Враховуючи лінійне зростання товщини дифузійних шарів після інтегрування (17), отримаємо

$$C(0, t) = \frac{C_0 t}{D} = C_0 \frac{\Gamma(t)}{D x_0} \quad (18)$$

Співвідношення (18) зв'язує товщину дифузійних шарів, що ростуть  $\Gamma(t)$  з концентрацією вуглецю на міжфазній границі.

При досить значних товщинах дифузійних шарів необхідно організувати достатньо малу швидкість їх росту  $v$ , щоб уникнути надмірного пересичення вуглецем перехідної зони, яке призводить до утворенню перліту.

### 2.2. Параболічний закон руху міжфазної границі.

В цьому випадку рівняння (6) приймає вигляд:

$$\Gamma = 2x_0 \sqrt{t}; \quad x_0 = \text{const}$$

Швидкість руху границі буде

$$v = \frac{d}{dt} \Gamma(t) = \frac{x_0}{t_0 \sqrt{t}} \quad (19)$$

Аналітичне рішення [6] цікаве тим, що на міжфазній границі концентрація вуглецю залишається сталою протягом усього процесу насичення зразка та дорівнює

$$C(0, t) = \frac{C_0}{1 - \sqrt{p} k_1 \exp(k_1^2) \text{Erfc}(k_1)} = C_1, \quad (20)$$

де  $k_1 = \frac{1}{\sqrt{D}}$

З фізичних міркувань зрозуміло, що концентрація вуглецю на міжфазній границі повинна зростати від початкового значення  $C_0$  до значення  $C_1$  (20) протягом якогось часу. Але характерний час цього перехідного процесу збільшення концентрації вуглецю на міжфазній границі до значення  $C_1$  невимірно менше, ніж час процесу нанесення дифузійних шарів. Тому виключення перехідного процесу з розгляду практично не впливає на кількісний опис перерозподілу концентрації вуглецю під захисним покриттям та його концентрацію на міжфазній границі.

### 2.3. Логарифмічний закон руху міжфазної границі.

В цьому випадку рівняння (6) приймає вигляд

$$\Gamma = x_0 \ln(1 + t / t_0) = x_0 \ln(1 + t); \quad (21)$$

Тоді швидкість руху границі буде

$$v = \frac{d}{dt} \Gamma(t) = \frac{x_0}{(1 + t)t_0}$$

Гранична умова на міжфазній границі  $z = \Gamma(t)$

$$-D \left. \frac{\partial}{\partial z} C(z, t) \right|_{z=\Gamma(t)} = \frac{1}{(1 + t)} C(\Gamma(t), t); \quad (22)$$

Рівняння (1), (2), (4), (21), (22) повністю визначають перерозподіл вуглецю в сталевій матриці.

Аналітичне рішення цієї системи рівнянь отримати не вдалося, однак отримати інформацію про поведінку концентрації вуглецю на міжфазній границі можна проаналізувавши разом випадки (2.2 Параболічний закон) і (2.3 Логарифмічний закон).

У випадку 2.2 коефіцієнт дифузії вуглецю в матриці та швидкість руху міжфазної границі визначають значення концентрації вуглецю на цій границі, причому гранична концентрація не змінюється протягом усього процесу зростання дифузійного шару, однак потік вуглецю углиб матриці на границі що рухається змінюється обернено пропорційно  $\sqrt{t}$  (19). Таким чином, для кожного значення концентрації вуглецю на міжфазній границі у будь-який момент часу потік вуглецю углиб матриці на міжфазній границі, викликаний її рухом, дорівнює дифузійному потоку вуглецю в матрицю, зв'язаному з його розподілом у перехідній зоні.

У випадку 2.3 швидкість руху міжфазної границі зменшується обернено пропорційно  $t$ , тобто, це зменшення відбувається швидше ніж у випадку 2.2. Тому, умова рівноваги для фіксованої концентрації вуглецю на міжфазній границі буде порушуватись. А саме, потік вуглецю углиб матриці на міжфазній

границі, викликаний її рухом з часом буде зменшуватись швидше, ніж дифузійний потік вуглецю, зв'язаний з його розподілом у перехідній зоні. Це призведе до зменшення значення концентрації на границі що рухається. Так як зроблені висновки справедливі для будь-якого моменту часу, то зменшення граничної концентрації вуглецю буде строго монотонною функцією від часу  $C(\Gamma(t), t)$ . В той же час значення концентрації на границі не може бути менше початкової концентрації  $C_0$ , отже,  $C(\Gamma(t), t)$  обмежена знизу значенням  $C_0$ . Згідно з теоремою про межу монотонної функції будь-яка обмежена монотонна функція має межу, яка у нашому випадку буде дорівнювати  $C_0$ . Крім того, значення концентрації на рухомій границі в початковий момент часу не може бути більше граничної концентрації, яка встановлюється при параболічному зростанні товщини дифузійного шару (випадок 2) (27). Праву частину рівняння (29) можна помножити і розділити на  $\sqrt{t}$  і ми отримаємо граничну умову параболічного росту, (випадок 2), в якій константа росту формально змінюється з часом за законом  $\frac{\sqrt{t}}{(1+t)}$ . Максимум цього виразу

досягається при  $t=1$  і величина цього максимуму дорівнює  $1/2$ . Отже, на міжфазній границі що рухається концентрація дифузанта не більше значення, визначеного рівнянням (27) при

$$k_1 = \frac{1}{2\sqrt{D}}$$

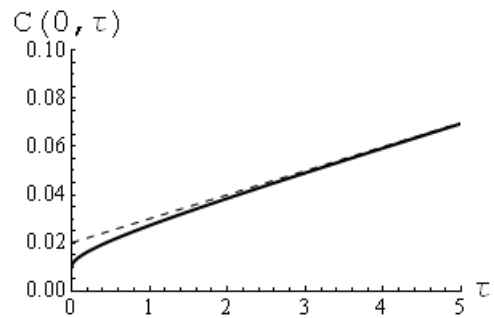
Розв'язок задачі (1), (2), (4), (28), (29) було отримано за допомогою чисельного методу допоміжної сітки [7,8].

Для кількісного аналізу функції (27) константа росту приймалась

$$\frac{k_1}{t_0} = 0,75 \times 10^{-12} \text{ м/с.}$$

Результати розрахунку демонструють всі особливості еволюції концентрації на рухомій границі, відзначені раніше (рис. 2).

Отримані результати можуть бути використані для кількісної оцінки пересичення вуглецю в перехідній зоні.



**Рис. 2.** Графік залежності концентрації вуглецю на міжфазній границі від часу (суцільна лінія). Пунктирна лінія – початкова концентрація вуглецю в матриці.

## Висновки

1. У всіх розглянутих випадках внаслідок виштовхування вуглецю відбувається підвищення його концентрації на рухомій міжфазній границі.

2. У випадку лінійного закону руху міжфазної границі концентрація вуглецю в перехідній зоні зростає пропорційно товщині нанесеного захисного покриття. Зростання розмірів захисного покриття призведе до утворення грубозернистого перліту в перехідній зоні.

3. Рух міжфазної границі по параболічному закону призводить до збільшення концентрації вуглецю на границі до конкретного значення, що визначається швидкістю руху границі, яке залишається постійним у процесі подальшого дифузійного насичення.

4. При логарифмічному законі руху міжфазної границі концентрація вуглецю на границі після перехідного періоду являє собою монотонну функцію, що зменшується з часом. Вона обмежена (в початковий момент) граничною концентрацією, яка встановлюється при параболічному рості, а потім швидко зменшується, асимптотично наближаючись до початкової концентрації вуглецю в сталевій матриці.

**Нестеренко О.І.** - д.ф.-м.н., професор фізики, завідувач кафедри фізики;

**Нестеренко М.Г.** - к.ф.-м.н., доцент фізики, доцент кафедри фізики.

- [1] G.B. Samsonov, V.P. Gluhov, Zashhitnye pokrytija na metallah (Naukova Dumka, Kiev, 1970).
- [2] N. G. Kajdash, L.N. Chetverikova, Visnik Cherkas'kogo nacional'nogo universitetu 114, 89 (2007).
- [3] O.I. Nesterenko, FHTT 5(1), 61 (2004).
- [4] A.I. Nesterenko, Ukr. J. Phys. 49, 582 (2004).
- [5] A.I. Nesterenko, Ukr. J. Phys. 49, 672 (2004).
- [6] A.I. Rajchenko, Matematicheskaja teorija diffuzii v prilozhenijah (Naukova Dumka, Kiev, 1981).
- [7] A.I. Nesterenko and N.G. Nesterenko Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz. 24, 374 (1984).
- [8] S.I. Kulikov, A.I. Nesterenko, N.G. Nesterenko, Comput. Maths Math. Phys., 33(3), 365 (1993).

A.I. Nesterenko, N.G. Nesterenko

## **Pushing of Interstitial Elements in the Transition Zone under the Growing Diffusion Layers**

*Ukrainian State University of Chemical Technology (Gagarin Avenue, 8, Dnepropetrovsk 49005;  
e-mail: [ngn1950@ukr.net](mailto:ngn1950@ukr.net))*

The kinetics of diffusion of interstitial elements on the example of diffusion saturation with boron and silicon iron-carbon matrix ( $\delta$ -iron) was considered. The layers of intermetallic Fe-B-Si are formed and grow in diffusion saturation, and carbon is pushed deep into the matrix. Linear, parabolic and logarithmic laws of motion of the interface boundary between the intermetallic layers and steel matrix were considered and solved the problem of the diffusion redistribution of carbon in the transition zone. Found that in all these cases is due to pushing of carbon its concentration are increased at the interphase boundary. In case: a) the linear moving of the interphase boundary carbon concentration at the interphase boundary is proportional to the thickness of protective coatings; b) the parabolic moving of the interphase boundary carbon concentration at the boundary remains constant; c) the logarithmic moving of the interphase boundary carbon concentration at the interphase boundary decreases with time.