

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
РЕАКТИВНОЙ ДИФФУЗИИ

С. А. ХАРАТЯН

Институт химической физики им.А.Б.Налбандяна  
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 7 УИ 1998

В работе представлена модель реактивной диффузии, описывающая кинетику формирования и роста многофазной диффузионной зоны продуктов реакции с последующим осаждением слоя твердого реагента при его ограниченной скорости подвода к поверхности контакта. Система уравнений диффузии вместе с начальными и граничными условиями в безразмерных координатах решалась численно на ЭВМ. Получены зависимости толщин диффузионных слоев и скоростей их нарастания во времени при различных значениях управляющих параметров. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными по карбидизации и силицированию ряда переходных металлов. Получено хорошее согласие.

Рис. 9, библиографических ссылок 15.

При химическом взаимодействии металлов с различными реагентами (С, Si, В, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и др.) обычно они разделены пленкой продуктов реакции. Взаимодействие в таких системах часто происходит по механизму реактивной (или реакционной) диффузии (РД) — путем диффузии реагентов через слои продуктов (диффузионная зона) и твердофазных химических реакций на межфазных границах, обуславливающих непрерывный рост пленки. Если в данной бинарной системе металл—реагент возможно образование не одной, а нескольких химических

соединений, то диффузионная зона оказывается многослойной. Как правило, количество и порядок расположения фаз в диффузионной зоне соответствуют диаграмме состояния соответствующей бинарной системы. Каждый слой характеризуется собственным значением коэффициента диффузии  $D_i$  и значениями граничных концентраций  $C_{ij}$ , определяемыми из диаграммы состояния соответствующей системы как пределы области гомогенности данной фазы. Кинетика процесса реакционной диффузии в такой системе в общем случае связана со скоростью роста всех отдельных фаз.

Наиболее интересными и важными для практики случаями протекания процессов РД являются процессы газовой коррозии, химико-термическая обработка (ХТО) поверхности металлов для создания различных покрытий, воспламенение и горение металлов в окислительных средах и т.д.

В литературе наиболее подробно проанализирован случай, когда лимитирующей стадией процесса РД является диффузионный перенос реагента в твердой фазе [1-2]. При этом развитые модели основаны на использовании т.н. граничного условия первого рода, что соответствует предположению о неограниченной скорости подвода диффундирующего компонента (д.к.) к поверхности контакта. В рамках таких моделей возможно рассматривать лишь закономерности роста уже сформировавшейся диффузионной зоны с постоянными концентрациями на границах раздела фаз. При подобной постановке задачи полная система уравнений решается аналитически. В результате получают распределения концентрации д.к. во всех фазах и закон перемещения границ раздела (или же роста толщин слоев —  $\delta$ ), который известен в литературе как параболический ( $\delta^2 = kt$ ). С помощью этих моделей описываются многие экспериментально установленные закономерности по РД, преимущественно для случаев продолжительного реагирования.

Однако в ряде случаев, при ограниченной скорости подвода реагента к поверхности контакта концентрация д.к. на внешней поверхности оказывается переменной. В этом случае рост диффузионных слоев отклоняется от параболического закона. Для учета ограниченной скорости подвода д.к. в литературе используют граничное условие третьего рода [3, 4] на границе

раздела металл — внешняя среда ( $q = \alpha(C_{\text{пред.}} - C_{0,1})$ , где  $q$  — плотность потока д.к. к поверхности,  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности, характеризующий интенсивность взаимодействия поверхности с окружающей средой). Однако применимость этого подхода основывается лишь на одном экспериментальном факте — переменной концентрации д.к. на поверхности, что является необходимым, но не достаточным условием доказательства его правомерности.

### Постановка задачи

Для описания процессов РД в бинарной системе с ограниченной скоростью подвода д.к. нами впервые было предложено использование граничного условия второго рода [5]. Суть подхода заключается в том, что на границе контакта металла с реагентом задается ограниченный (а именно, постоянный) поток д.к., величина которого в соответствии с [6-8], а также с результатами наших работ по карбидизации и силицированию многих переходных металлов из газовой фазы [9-13], определяется не только условиями проведения процесса (температура, давление, состав насыщающей среды и т.д.), но и фазовым составом диффузионного слоя, в данной стадии граничащего с внешней средой. Принимается, что значение скорости подвода д.к. постоянно для данной фазы, но меняется при переходе от одной фазы к другой. Граничное условие имеет следующий вид:

$$D_n \frac{\partial C}{\partial x} = k_n^{ef} \quad (1)$$

где  $k_n^{ef}$  — эффективная константа, физический смысл которой зависит от того, какой процесс лимитирует подвод д.к. к поверхности. Такими процессами могут быть: а) транспорт д.к. или газа, его содержащего, к поверхности контакта; б) адсорбция; в) гетерогенное превращение адсорбированных молекул с образованием д.к. (например, атомизация простого или распад сложного газа). В случае, когда д.к. подается из твердой или жидкой фазы путем испарения,  $k_n^{ef}$  определяется скоростью испарения. В случае, например, проведения карбидизации металлов в различных углеводородных средах  $k_n^{ef}$  является

константой распада газа на металлической (I стадия) или же конкретной карбидной поверхности и определяет интенсивность диффузионного насыщения в этой стадии. Исходя из этого нами было предложено считать величину  $k_n^{ef}$  удобным и универсальным критерием науглероживающей способности углеродсодержащего газа по отношению к конкретному металлу, т. к. она в значительной мере зависит не только от состава газовой фазы, но и от конкретного металла, который подвергается карбидизации [14].

Согласно предположению о лимитирующей роли подвода д.к., в бинарной системе с самого начала процесса невозможно образование фаз, концентрация д.к. в которых превосходит значение, обеспечиваемое подводом. Отсюда следует, что в таких условиях фазы должны возникать не сразу, а последовательно.

Решение данной диффузионной задачи приводит к переменной концентрации д.к. на поверхности, аналогично случаю с использованием граничного условия третьего рода. Однако, в отличие от последнего, применение граничного условия (1) обосновано множеством экспериментальных данных. Оно выражается в поэтапном формировании фаз в диффузионной зоне и соблюдении постоянства скорости изменения привеса во времени в пределах каждой стадии [6-13].

В рамках обсуждаемой модели процесс изотермической реакционной диффузии, приводящей к образованию многофазной диффузионной зоны, описывается дифференциальными уравнениями диффузии в пределах каждой фазы совместно с условием (1) на внешней поверхности.

### Описание математической модели

Рассмотрим схему формирования многофазного диффузионного слоя для симметричных форм образца ( $n=0$  — пластина,  $n=1$  — цилиндр,  $n=2$  — сфера), условно разбив процесс на отдельные стадии.

В начальные периоды взаимодействия (I стадия:  $0 \leq t \leq t_p$ ) происходит растворение д.к. в металле, причем концентрация д.к. на поверхности растет по ходу взаимодействия и стремится

к пределу растворимости  $C_{O_2}$ . Схематический разрез диффузионной зоны в этой стадии взаимодействия приведен на рис.1.

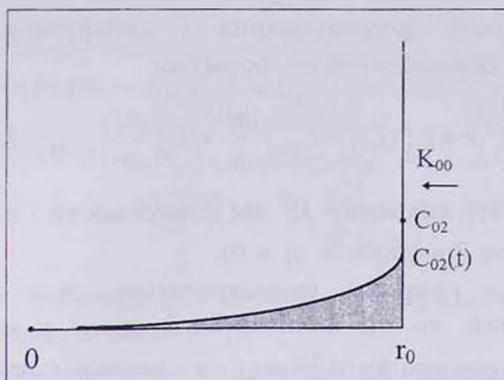


Рис.1. Схема диффузионной зоны в первой стадии насыщения

Для описания процесса в данном случае рассматривается уравнение диффузии в твердом растворе (2) с коэффициентом диффузии д.к. в металле, равным  $D_p$  с соответствующими начальными (3) и граничными (4-5) условиями.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{n}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right); 0 \leq r \leq r_0 \quad (2)$$

$$t = 0; C(r, 0) = 0 \quad (3)$$

$$t > 0; r = r_0; C = C_{O_2}(t); D_p \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r_0-0} = K_p \quad (4)$$

$$r = 0; \frac{\partial C}{\partial r} = 0; \text{ (условие симметрии).} \quad (5)$$

Здесь граничное условие (4) — это условие (1) применительно к твердому раствору, а  $K_p$  — соответственно значение  $k_n^{ef}$  на поверхности металла (твердого раствора).

I стадия заканчивается при  $t = t_p$ , когда поверхностная концентрация д.к.  $C_{O_2}(t)$  достигает своего предельного значения:  $C_{O_2}(t_p) = C_{O_2}$ . Наступает вторая стадия ( $t_p \leq t \leq t_1$ ), в которой появляется возможность формирования новой фазы на поверхности металла, ожидаемой из диаграммы состояния данной бинарной системы металл—реагент при данной температуре. Так как эта новая фаза имеет повышенное содержание внедряемого элемента, то ее образование

сопровождается скачкообразным повышением концентрации последнего и возникновением межфазной границы с твердым раствором.

Возможность формирования I диффузионного слоя на поверхности проверяется по формуле:

$$r = r_1; (C_{11} - C_{02}) \frac{dr_1}{dt} = D_p \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_1=0} - K_{11} \quad (6)$$

здесь  $K_{11}$  — это значение  $k_n^{ef}$  на поверхности I фазы.

Возможны 2 варианта: а) и б).

а). Если скорость формирования этого слоя окажется положительной, то он формируется сразу с момента  $t = t_p$  с начальной толщиной  $\delta_2^H \ll r_0$  и дальше решается диффузионная задача одновременного растворения (ур.(2) и (5)) и роста I диффузионного слоя. На рис.2 приведен схематический разрез диффузионной зоны в этой стадии насыщения.

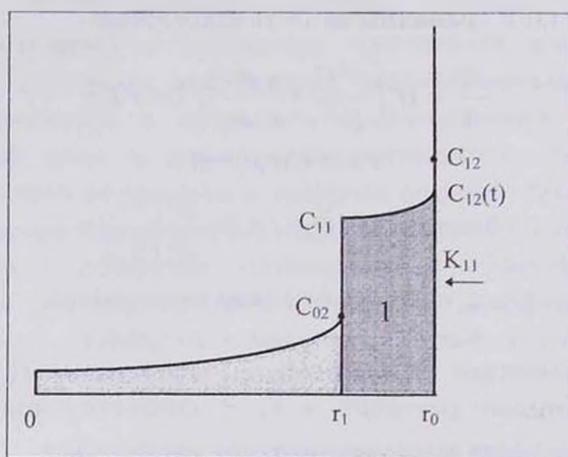


Рис.2. Схема диффузионной зоны во второй стадии насыщения.

Для описания роста I слоя имеем уравнение диффузии д.к. в этом слое (7) с коэффициентом диффузии  $D_1$  с начальным (8) и граничными (9-11) условиями:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{n}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right); r_1 \leq r \leq r_0 \quad (7)$$

$$t = t_p; \delta_1(t_p) = \delta_1^H \ll r_0; (r_1 = r_1(t_p)) \quad (8)$$

$$t > t_p; r = r_1 - 0; C = C_{02}; \text{ и } r = r_1 + 0; C = C_{11}. \quad (9)$$

$$r = r_1; (C_{11} - C_{02}) \frac{dr_1}{dt} = D_p \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_1-0} - D_1 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_1+0}; \quad (10)$$

$$r = r_0; C = C_{12}(t); D_1 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_0-0} = K_{11} \quad (11)$$

Граничное условие (11) фактически представляет условие (1) применительно к слою I.

В процессе выдержки концентрация внедряемого элемента на поверхности ( $C_{12}(t)$ ) все время продолжает повышаться, стремясь к предельному значению  $C_{12}$ , которое определяется условиями равновесия поверхности с окружающей средой и при достаточной активности насыщающей среды равно верхней границе области гомогенности данной фазы и определяется из диаграммы состояния. Составы фаз на границе раздела при постоянной температуре остаются неизменными.

Как следует из уравнения (10), интенсивность роста слоя новой фазы определяется скоростью диффузионных процессов внутри как этой фазы, так и твердого раствора, которые действуют в противоположных направлениях.

б). Если скорость формирования I слоя окажется отрицательной, то возможны два варианта продолжения:

1. I слой не образуется, а процесс растворения протекает при граничном условии I рода ( $C_{02} = \text{const}$ ). При этом непрерывно проверяется возможность формирования I диффузионного слоя по ур.(6). Процесс растворения с граничным условием I рода продолжается до тех пор, пока скорость формирования слоя I не становится положительной. В последнем случае и с этого момента —  $t'_p$  (в общем случае  $t'_p \geq t_p$ ) все делается как в случае а).

2. I слой образуется (с начальной толщиной  $\delta_1^H$ ), но не растет, т.е. при  $t > t_p; \frac{dr_1}{dt} = 0$ , откуда следует, что

$$D_p \left. \frac{\partial x}{\partial r} \right|_{r_1=0} = D_1 \left. \frac{\partial x}{\partial r} \right|_{r_1+0} = D_1 \left. \frac{\partial x}{\partial r} \right|_{r_0=0} = K_{11} \quad (12)$$

При этом допускается изменение (понижение и обратное повышение до предельного значения) концентрации  $C_{02}$ . Последнее уравнение позволяет рассчитать значение этой концентрации (и следовательно, профиль концентрации в области твердого раствора).

Это делается до тех пор (процесс растворения с изменением  $C_{02}$  и при постоянной начальной толщине I слоя), пока  $C_{02}$  вновь не станет равным своему предельному значению  $C_{02} = \text{const}$ . С этого момента одновременно с процессом растворения растет и I слой и все делается как в случае а).

II стадия завершается при  $t = t_1$ , когда  $C_{12}(t)$  достигает своего предельного значения  $C_{12}(t_1) = C_{12} = \text{const}$ .

Если на диаграмме состояния металл-внедряемый элемент в данных условиях возможно образование еще одной фазы, то при достаточной активности окружающей среды следующая — третья стадия процесса ( $t_1 \leq t \leq t_2$ ) связана с возможным формированием II диффузионного слоя (фазы) на поверхности металла.

Возможность формирования II диффузионного слоя проверяется по формуле:

$$r = r_2; (C_{211} - C_{12}) \frac{dr_2}{dt} = D_1 \left. \frac{\partial x}{\partial r} \right|_{r_2=0} - K_{22} \quad (13)$$

где  $K_{22}$  — это значение  $k_n^{ef}$  на поверхности II фазы. Здесь так же, как и в случае проверки формирования I слоя, возможны 2 варианта:

а). Если скорость роста II слоя окажется положительной, то этот слой формируется сразу с момента  $t = t_1$  с начальной толщиной  $\delta_2^H \ll r_0$  и дальше решается диффузионная задача одновременного роста двух слоев с процессом растворения. Схематический разрез диффузионной зоны в этой стадии насыщения приведен на рис.3.

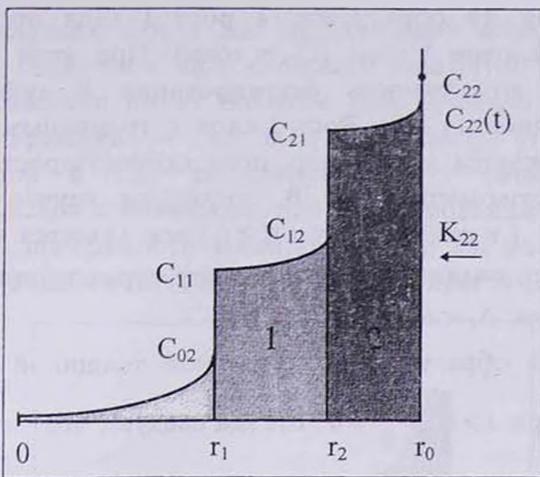


Рис.3. Схема диффузионной зоны в третьей стадии насыщения.

Для описания роста II слоя имеем уравнение диффузии д.к. в этом слое (14) с коэффициентом диффузии  $D_2$  с начальным (15) и граничными (16-18) условиями:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_2 \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{n}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right); \quad r_2 \leq r \leq r_0 \quad (14)$$

$$t = t_1; \quad \delta_2(t_1) = \delta_2^H \ll r_0; \quad (r_2 = r_2(t_1)) \quad (15)$$

$$t > t_1; \quad r = r_0 - 0; \quad C = C_{12}; \quad r = r_2 + 0; \quad C = C_{21} \quad (16)$$

$$r = r_2; \quad (C_{21} - C_{12}) \frac{dr_2}{dt} = D_1 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_2-0} - D_2 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_2+0} \quad (17)$$

$$r = r_0; \quad C = C_{22}(t); \quad D_2 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_0-0} = K_{22} \quad (18)$$

Здесь граничное условие (18) представляет фактически условие (1) применительно к II слою.

В процессе выдержки концентрация внедряемого элемента на поверхности ( $C_{22}(t)$ ) все время продолжает повышаться аналогично II стадии, стремясь к предельному значению  $C_{22}$ .

б). Если скорость роста II слоя окажется отрицательной, то возможны два варианта продолжения:

1. II слой не образуется, а рост I слоя протекает при граничном условии I рода ( $C_{12} = \text{const}$ ). При этом непрерывно проверяется возможность формирования II диффузионного слоя по уравнению (13). Рост I слоя с граничным условием I рода продолжается до тех пор, пока скорость роста II слоя не становится положительной. В последнем случае и с этого момента  $-t'_1$  (в общем случае  $t'_1 \geq t_1$ ) все делается как в случае а), с той лишь разницей, что в момент образования II слоя ( $t'_1$ ) толщина I слоя  $\delta_1 = \delta_1(t'_1)$

2. II слой образуется (с начальной толщиной  $\delta_2^H$ ), но не растет, т.е. при  $t > t_1$ ;  $\frac{dr_2}{dt} = 0$ , откуда следует, что

$$D_1 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_1=0} = D_2 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_2=0} = D_2 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_2=0} = K_{22}; \quad (19)$$

При этом допускается изменение (понижение и обратное повышение до предельного значения) концентрации  $C_{12}$ . Последнее уравнение позволяет рассчитать значение этой концентрации (и следовательно, профиль концентрации в I слое). Это делается до тех пор (рост I слоя с переменной концентрацией  $C_{12}(t)$  и при постоянной толщине II слоя), пока  $C_{12}(t)$  опять не станет равным своему предельному значению  $C_{12}(t) = \text{const}$ . С этого момента одновременно с I слоем растет и II слой и все делается как в случае а).

III стадия завершается при  $t = t_2$ , когда  $C_{22}(t)$  достигает своего предельного значения:  $C_{22}(t_2) = C_{22} = \text{const}$ .

Если, согласно диаграмме состояния, возникновения других фаз не ожидается, то процесс формирования диффузионной зоны завершается и далее происходит рост составляющих его слоев.

Интересно отметить, что в ряде случаев в диффузионной зоне могут отсутствовать фазы, образования которых следовало бы ожидать на основании диаграммы состояния. Это можно объяснить тем, что вследствие относительно малой интенсивности диффузионных процессов в этой фазе толщина ее слоя может оказаться настолько малой, что его трудно обнаружить.

В тех случаях, когда д.к. представляет конденсированное вещество и подается в виде сложного газа (этот вид диффузионного насыщения имеет большое практическое применение), например, кремний — из  $\text{SiH}_4$  или  $\text{SiCl}_4$ , углерод — из углеводородов и т.д., то следующая — четвертая стадия процесса связана с возможностью формирования и нарастания слоя д.к. на поверхности (внешний слой). На рис.4 приведена схема зоны взаимодействия, соответствующая этому случаю.

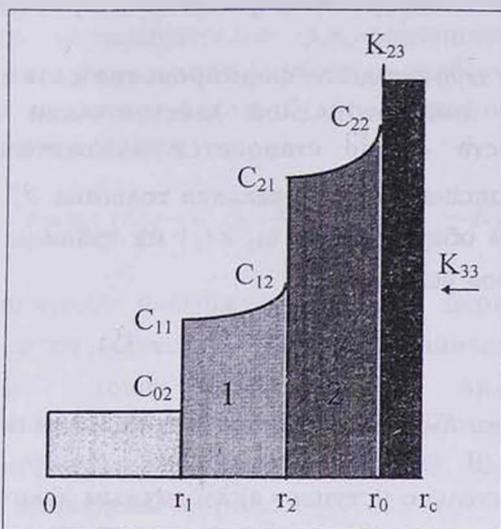


Рис.4. Схема диффузионной зоны в четвертой стадии насыщения.

В этой стадии протекают процессы растворения д.к. в металле и рост двухслойной диффузионной зоны с одновременным нарастанием слоя д.к. (внешнего слоя); либо, если последний не образуется, то рост диффузионных слоев протекает при граничном условии I рода  $C_{22}(t) = \text{const}$ .

Возможность осаждения слоя д.к. проверяется по формуле:

$$r = r_c; \quad \rho_c \frac{d\delta_c}{dt} = K_{33} - K_u \quad (20)$$

где 
$$K_u = \min \left\{ K_{23}; D_2 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_0=0} \right\} \quad \text{вариант I} \quad (21)$$

или 
$$K_u = D_2 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_0=0} \quad \text{вариант I.} \quad (22)$$

Наличие указанных двух вариантов обусловлено особенностями гетерогенного зарождения слоя реагента (точнее, образованием зародышей д.к. на поверхности): если на поверхности данной фазы зарождение происходит без затруднений, сразу после выполнения кинетического условия его роста, то имеет место вариант I, в противном случае — вариант II.

Проверка возможности формирования слоя д.к. проводится до тех пор, пока этот слой действительно не образуется (скорость роста  $\delta_c$  не становится положительной). В этом случае ему присваивается начальная толщина  $\delta_c'' \ll r_0$  и с этого момента  $t_2'$  (в общем случае  $t_2' \geq t_2$ ) на границе  $r = r_0$  задается иное граничное условие:

$$r = r_0; \quad D_2 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_0=0} = K_{23}, \quad (23)$$

здесь величина  $K_{23}$  характеризует интенсивность подвода д.к. к поверхности II фазы из конденсированного слоя д.к. Она обычно значительно уступает аналогичным величинам ( $K_{00}, K_{11}, K_{22}$ ) при подводе д.к. из газовой фазы ( $K_{23} \ll K_u$ ).

Условие (23) работает до тех пор, пока  $C_{22}(t) < C_{22}$ . Если при наличии внешнего слоя значение  $C_{22}(t)$  достигает своего предельного значения  $C_{22}$ , то с этого момента условие при  $r = r_0$  заменяется на  $C = C_{22} = \text{const}$  (т.е. на граничное условие I рода). Последнее условие работает также в интервале  $t_2 \leq t \leq t_2'$  в отсутствие внешнего слоя.

Расчет скорости нарастания уже образовавшегося внешнего слоя производится по формуле:

$$r = r_c; \quad \rho_c \frac{d\delta_c}{dt} = K_{33} - K_u \quad (24)$$

где  $K_u = K_{23}$ ; пока  $C_{22}(\tau) \neq 1$

или 
$$K_u = D_2 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_0=0} \quad \text{при } C_{22}(t) = C_{22} = 1. \quad (25)$$

На других границах имеем уравнения баланса (10) и (17).

Из этих уравнений вытекает, что направление и скорость перемещения той или иной границы раздела определяются разностью потоков д.к., подводимого к границе раздела и отводимого от нее. Так, если интенсивность диффузионных процессов в данной фазе значительно меньше интенсивности в соседних фазах, то эта фаза будет не расти, а растворяться. С другой стороны, при достаточно резком понижении скорости подвода д.к. к поверхности, которое обычно имеет место при формировании внешнего слоя д.к., граничащая с слоем твердого реагента фаза может полностью исчезать (рис.6б). Она может вновь появиться, если будет выполнено следующее условие ее возникновения:

$$r = r_0; (C_{21} - C_{12}) \frac{dr_2}{dt} = D_1 \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r_0=0} - K_{23} \quad (26)$$

Если в процессе насыщения граница первой фазы ( $r_1$ ) доходит до центра образца ( $r_1 = 0$ ), то граничное условие (9) заменяется на условие симметрии (5). Аналогично, при достижении  $r_2$  нуля, граничное условие (16) заменяется на (5). Схематические разрезы диффузионной зоны, соответствующие этим случаям, приведены на рис.5.

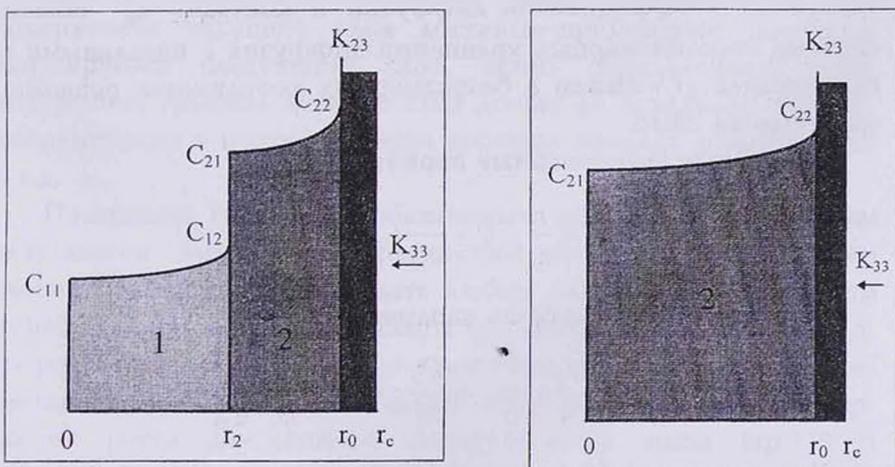


Рис.5. Схемы диффузионной зоны в завершающих стадиях насыщения: а – после достижения передней границы I фазы центра образца, б – после достижения передней границы II фазы центра образца.

Процесс диффузионного насыщения заканчивается при  $t = t_k$ , при котором, после достижения  $r_2$  нуля ( $\delta_2 = r_0$ ), в центре образца имеется:  $r = 0$ ;  $C = C_{22} = 1$ . Это соответствует превращению всего образца в фазу с высоким содержанием д.к. и с концентрацией, равной верхней границе области ее гомогенности.

### Решение задачи и некоторые результаты

Поскольку аналитическое решение полной системы уравнений в рамках предложенного подхода представляется невозможным, нами проанализирован ряд частных случаев, позволяющих получить приближенно-аналитические выражения [14,15]. Это, в первую очередь, случай формирования только твердого раствора, для которого задача решается до конца как для полубесконечного тела, так и для образцов конечных размеров, имеющих симметричные формы (пластина, цилиндр, шар). В случае же формирования одно- и двухслойной зон аналитическое решение задачи получено в квазистационарном приближении, что во многих случаях дает хорошие результаты.

Для подробного анализа закономерностей формирования и роста многослойной диффузионной зоны при различных значениях коэффициентов диффузии и констант  $k_n^{\sigma}$  полная система нестационарных уравнений диффузии с начальными и граничными условиями в безразмерных координатах решалась численно на ЭВМ.

Основные безразмерные переменные:

$$X = \frac{r}{r_0}; \quad C = \frac{c}{c_{22}}; \quad \tau = \frac{D_1}{r_0^2} \cdot t;$$

Основные безразмерные параметры:

$$\omega_{21} = \frac{D_2}{D_1}; \quad \omega_{01} = \frac{D_p}{D_1}; \quad \psi_{ij} = \frac{K_{ij} \cdot r_0}{D_1 \cdot C_{22}};$$

Численное решение системы проводилось методом сеток по неявной разностной схеме с использованием метода прогонки, при котором решение задачи является наиболее устойчивым.

Наиболее важные особенности численного решения подобных задач связаны с: 1 — наличием нескольких движущихся границ (в данном случае,  $r_1(t)$ ,  $r_2(t)$  и  $r_c(t)$ ), причем направление движения не ограничено; 2 — переменной поверхностной концентрацией; 3 — наличием множества возможных маршрутов протекания процесса, которые должны автоматически выбираться в ходе решения. Программа составлена на языке Паскаль и работает на любом персональном компьютере. Полное решение задачи для случая последовательного формирования твердого раствора, двух диффузионных слоев и зоны осажденного конденсированного д.к., до превращения всей частицы металла в богатую д.к. фазу, на компьютере Pentium-100 длится не более 15 с.

При решении задачи выдаются на экран монитора все основные зависимости процесса от времени: скорости роста и толщины всех сформировавшихся слоев, значения концентрации д.к. на ключевых позициях (центр образца, внешняя граница). При желании по ходу численного решения, в диалоговом режиме, можно останавливать счет и наблюдать за профилями концентраций во всех растущих фазах, менять управляющие параметры задачи, например, значения  $k_n^{ef}$ , и следить за релаксацией системы. Во всех ключевых моментах процесса выдаются сообщения типа: концентрация на поверхности текущего слоя достигла предельного значения, формируется следующий слой, исчез определенный слой, внутренняя граница данного слоя дошла до середины образца, концентрация в центре образца достигла предела гомогенности и т.д.

Программа снабжена собственным пакетом для обработки результатов вместе с графическим блоком, позволяющим рассматривать и анализировать любые расчетные зависимости в графическом виде, сопоставлять их, записывать в файлы и т.д. На рис.6 приведены результаты некоторых численных расчетов, демонстрирующие многообразие кинетических закономерностей роста двухслойной диффузионной зоны (кр.1,2) в рамках предложенной модели, в том числе при формировании слоя д.к. (кр.3) на поверхности образца (случай д,е).

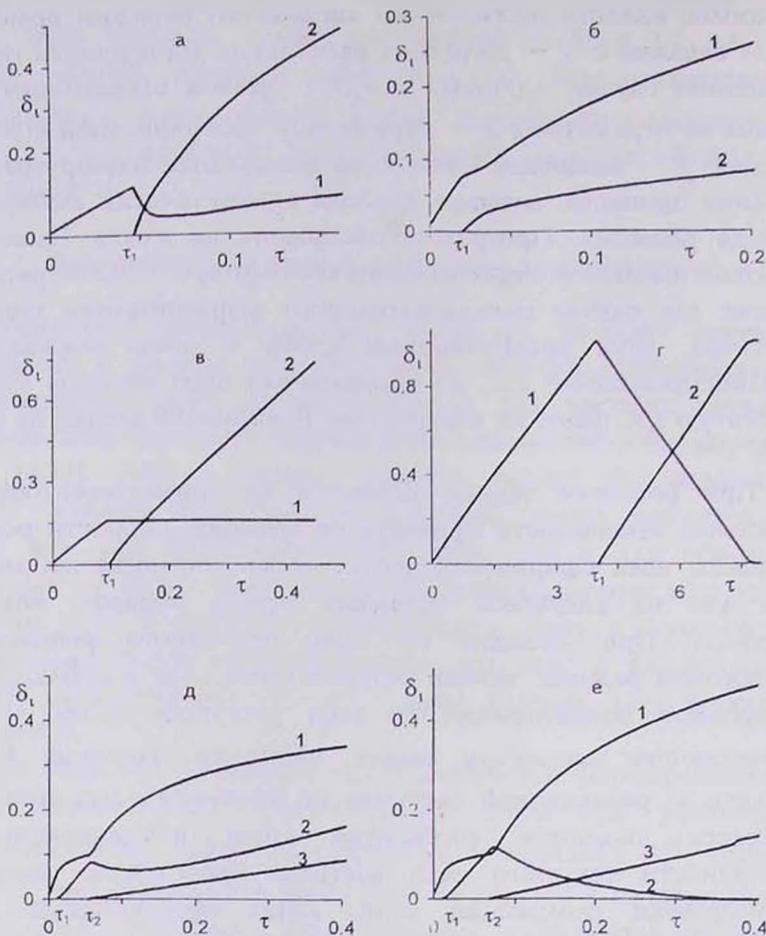


Рис.6. Расчетные зависимости толщин диффузионных слоев (кр.1, 2) и слоя д.к. (кр.3) от времени при различных значениях параметров: а -  $\psi_{11} = 1,0$ ,  $\psi_{22} = 5,0$ ,  $\omega_{21} = 5$ , б -  $\psi_{11} = 1,5$ ,  $\psi_{22} = 2,0$ ,  $\omega_{21} = 0,2$ , в -  $\psi_{11} = 0,7$ ,  $\psi_{22} = 1,7$ ,  $\omega_{21} = 10$ , г -  $\psi_{11} = 0,11$ ,  $\psi_{22} = 0,2$ ,  $\omega_{21} = 5$ , д -  $\psi_{11} = \psi_{22} = 2,0$ ,  $\psi_{33} = 1,0$ ,  $\psi_{23} = 0,5$ ,  $\omega_{21} = 0,7$ , е -  $\psi_{11} = \psi_{22} = 2,0$ ,  $\psi_{33} = 1,0$ ,  $\psi_{23} = 0,2$ ,  $\omega_{21} = 1$ .

Отметим, что проведение процесса насыщения металла д.к. с соблюдением граничных условий второго рода не только легко осуществимо экспериментально, но и удобно для управления процессом. Оно позволяет проводить процесс в различных режимах, например, при полном слиянии или разделении стадий формирования различных фаз, что важно, например, для получения чистых однофазных продуктов. В соответствии с полученными результатами при практическом осуществлении

процесса диффузионного насыщения важное значение имеет влияние размера и геометрической формы образца на закономерности насыщения. Так, при одинаковых условиях насыщения, в зависимости от геометрии образца, могут иметь место различные режимы превращения металла в конечные продукты, вплоть до получения продуктов различного фазового состава. Это надо учитывать особенно при работе с порошками металлов различной дисперсности, например, в процессах СВС, при реакционном спекании порошков и т.д.

В заключение приведем ряд экспериментальных данных по карбидизации (рис.7-8) и силицированию (рис.9) некоторых переходных металлов из газовой фазы, которые наиболее убедительно демонстрируют правомерность как исходных положений, так и выводов, вытекающих из анализа обсуждаемой модели.

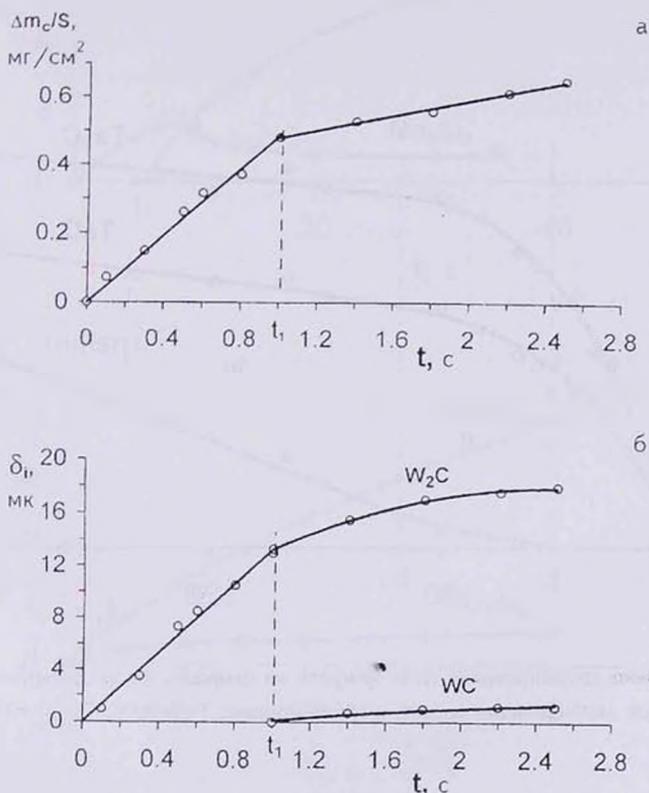


Рис.7. Стадийное формирование диффузионной зоны при карбидизации вольфрама в среде метана.  $T=2350^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CH}_4}=10 \text{ Торр}$ . а — кинетика абсорбции углерода, б — кинетика роста карбидных слоев.

Это, в первую очередь, относится к поэтапному формированию многофазной диффузионной зоны (рис.7, 9), это: постоянство скорости на каждом отдельном этапе взаимодействия (рис.7), наличие максимума для временной зависимости толщины слоя I фазы после формирования II слоя (рис.9), резкое торможение процесса при формировании на поверхности слоя твердого реагента (рис.8), переход от поэтапного формирования отдельных фаз в диффузионной зоне к одновременному формированию при увеличении скорости подвода д.к. (рис.9) и т.д.

Выражаю свою глубокую признательность за сотрудничество и полезные обсуждения тематики данной работы математику-программисту Альберту Юзбашяну и к.х.н. Аркадию Арутюняну.

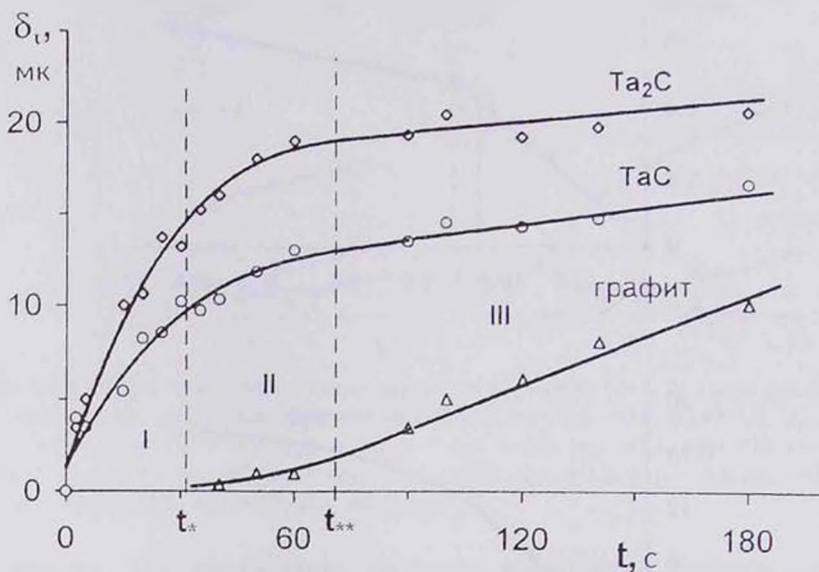


Рис.8. Влияние формирования слоя графита на скорость роста диффузионной зоны карбидов при карбидизации тантала в среде этилена:  $T=2450^{\circ}C$ ,  $P_{C_2H_4}=10 \text{ Torr}$ .

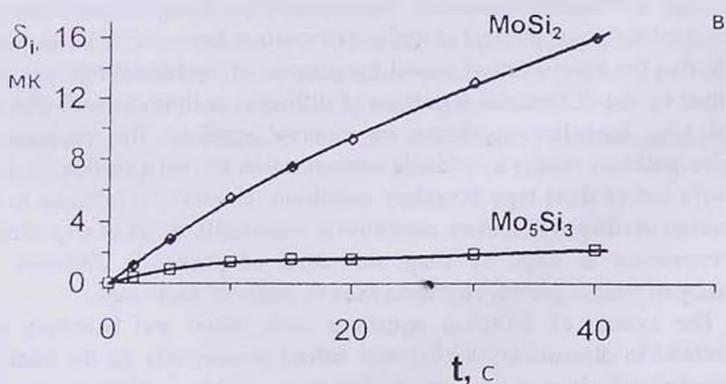
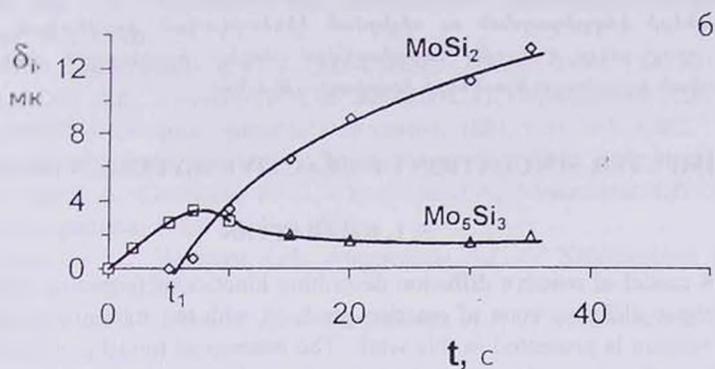
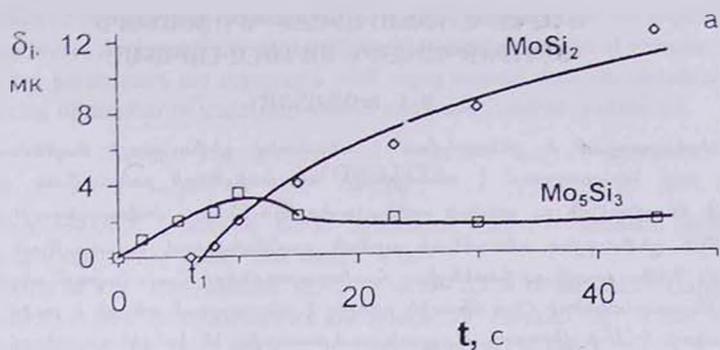


Рис.9. Закономерности формирования диффузионной зоны силицидов молибдена из газовой фазы (силан):  $T=1650^\circ\text{C}$ . а -  $P_{\text{SiH}_4}=0,2 \text{ Torr}$ , б - 0,4, в - 1,0.

**ՈՒՆԱԿՏԻՎ ԳԻՖՈՒՋԻԱՅԻ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ  
ՀԱՄԱԿԱՐԳՉԱՅԻՆ, ՄՈԳԵԼԱՎՈՐՈՒՄԸ**

**Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ**

Ներկայացված և քննարկված է ռեակտիվ գիֆուզիայի մաթեմատիկական մոդել, որը նկարագրում է ռեակցիայի արգասիքների բազմաֆազ գիֆուզիոն զոնայի ձևավորման ու աճման օրինաչափությունները՝ փոխազդեցություն մակերևույթին գիֆուզիոզ ռեագենտի տրման սահմանափակ արագության պայմաններում: Դիֆուզիայի դիֆերենցիալ հավասարումների համակարգը՝ սկզբնական և եզրային պայմանների հետ միասին բերվել է անտարչափ տեսքի և լուծվել թվային եղանակով, էՆՄ-ի միջոցով: Արդյունքում ստացվել են կոնցենտրացիայի բաշխման պրոֆիլները բոլոր ֆազերում և նրանց շերտերի աճման օրինաչափությունների կախվածությունը ժամանակից, խնդրի հիմնական պարամետրերի փոփոխման լայն տիրույթում: Հաշվարկի արդյունքները համեմատվել են մի շարք անցումային մետաղների կարբիդացման ու սիլիցման կինետիկական փորձնական տվյալների հետ, որով ցույց է արվել առաջարկված մոդելի ելակետային դրույթների և հիմնական եզրակացությունների իրավացիությունը:

**COMPUTER SIMULATION OF REACTIVE DIFFUSION PROCESSES**

**S. L. KHARATYAN**

A model of reactive diffusion describing kinetics of formation and growth of multiphase diffusive zone of reaction products with the subsequent deposition of solid reagent is presented in this work. The essence of model consists that on the interface of contact of metal with reagent is set limited (namely constant) flow of diffusive reagent (d.r.), the value of which is determined both by conditions of process realization and by phase composition of diffusive layer, contacted in the given stage with external medium. The value of d.r. transport rate is accepted, that it's constant for given phase, but varies at transition from one phase to other.

Within the framework of model the process of isothermal reactive diffusion is described by the differential equations of diffusion in limits of each phase with the second type boundary condition on external surface. The decision of given diffusive problem results in variable concentration d.r. on a surface, is similar to a case with use of third type boundary condition. However in contrast to latter, the application of offered boundary condition is reasonable by set of experimental data. It is expressed in stage by stage formation of phases in diffusive zone and constancy of weight growth rate upon time in limits of each stage.

The system of diffusion equations with initial and boundary conditions transformed to dimensionless kind was solved numerically on the computer. The important peculiarities of the numerical decision of this problem are caused with: 1 – presence of several moving boundaries, the direction of their movement being not limited; 2 – variable surface concentration and, 3 – the set of possible routes of process, which should automatically get out during the decision. On the basis of analysis of model and results of numerical calculations the basic controlling

parameters of problem are revealed. The results of calculations on dependences of diffusive layers thickness and rates of their increase upon time at various values of controlling parameters are compared with experimental data on carbidization and siliconizing of number of transition metals and good consent is obtained.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Борисов В.Т., Голиков В.М., Дубинин Г.Н.* // Физика металлов и металловедение, 1965, т.20, вып.1, с.69.
- [2] *Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э.* Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М., Наука, 1981, с.350.
- [3] *Замятнин М.М.* // ДАН СССР, 1949, т.68, №3, с.545.
- [4] *Гегузин Я.Б., Кагановский Ю.С.* // Физика металлов и металловедение, 1979, т.39, вып.3, с.553.
- [5] *Харатьян С.Л., Арутюнян А.Б., Мержанов А.Г.* // ДАН СССР, 1982, т.266, №3, с.665.
- [6] *Horz G., Lindenmaier K.* // J. Less-Common Metals, 1974, v.35, №1, p.85.
- [7] *Федосеев Д.В., Кочергина А.А., Внуков С.П., Городецкий А.Е., Успенская К.С.* // Журнал физической химии, 1981, т.55, №3, с.692.
- [8] *Dawson P.H., Robertson J.B.* // Trans. Farad. Sos., 1964, v.60, №493, p.157.
- [9] *Харатьян С.Л., Сардарян Ю.С., Саркисян А.А., Мержанов А.Г.* // Химическая физика, 1984, №11, с.1604.
- [10] *Харатьян С.Л., Чатилян А.А., Мержанов А.Г.* // Химическая физика, 1987, т.6, №2, с.225.
- [11] *Харатьян С.Л., Чатилян А.А., Мержанов А.Г.* // Кинетика и катализ, 1990, т.31, вып.4, с.882.
- [12] *Харатьян С.Л., Чатилян А.А., Доруц А.Г.* // Химическая физика, 1995, т.14, №5, с.137.
- [13] *Харатьян С.Л., Чатилян А.А., Воскерчян Г.А., Манасарян З.А.* // Химическая физика, 1997, т.16, №7, с.40.
- [14] *Харатьян С.Л., Арутюнян А.Б., Мержанов А.Г.* Реакционная диффузия в бинарных системах при граничном условии второго рода. Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1985, с.31.
- [15] *Харатьян С.Л., Арутюнян А.Б., Мержанов А.Г.* // Химическая физика, 1985, №8, с.1131.