Primena error funkcije u difuzionom hromiranju

Risteski Ice B.[*1]

UDK: 519.21:539.219.3:669.269
ASM/SLA: N1b, U4j, L15, Cr

U radu su dokazane analitičke jednačine za određivanje površinske koncentracije, pri difuzionom hromiranju kao funkcija vremena. Isto tako određeni su i parcijalni difuzioni koeficijenti. Proračun je izveden pomoću error funkcije.

UVOD

U prethodnom istraživanju[1], autor je dokazao kvadraturne formule za određivanje parcijalnih koeficijenata difuzije u binarnom sistemu sa n-faza i (n-1)-faznih granica. Taj proračun može biti iskorišćen pri reakcionoj difuziji.

Raspodela koncentracije, elementa po preseku difuzione zone, karakteriše se sa prisutnosti povećane koncentracije[2], koja se posmatra na mestima prelaza iz jedne faze u drugu i odgovara granicama dvofaznih oblasti tih faza, pri datoj temperaturi na odgovarajućem dijagramu stanja uzajamno delujućih elemenata.

U radu[3] predložen je proračun koeficijenata difuzije za više faznih difuzionih slojeva, pri pretpostavci da koeficijenti difuzije u različitim slojevima ne zavise od koncentracije i koncentracija na spoljnoj površini ne zavisi od vremena, a granice faza menjaju se po paraboličnom zakonu.

U formulama rada[3], za određivanje koeficijenata difuzije u više faznih sistema nisu proučeni neki postojeći praktični uslovi, što i onako dovodi do bitnih grešaka.

Za bolji konkretni proračun neophodno je, da se uzima u obzir vremenska zavisnost površinskih koncentracija, kao što je to učinjeno u ovom radu, pri rešavanju problema difuzionog hromiranja pomoću parabolične parcijalne diferencijalne jednačine drugog reda.

FORMULACIJA PROBLEMA

Neka koncentracija na spoljnoj površini uzorka linearno zavisi od vremena, t. j. $C(0,t)=\alpha t$, a koncentracije na granicama faza su zadate i ne zavise od vremena, sem toga granice faza menjaju se po paraboličnom zakonu.

Zadatak se svodi na rešavanje difuzione jednačine:

$$D_k C^k_{xx}(x,t) = C^k_t(x,t), \tag{1}$$

pri uslovima:

$$\begin{gathered} y_{k-1}(t) \le x \le y_k(t), \\ C^k[y_{k-1}(t),t] = Z_{k-1}, \ (k=2,3,\dots,n+1); \\ C^k[y_k(t),t] = C_k, \ (k=2,3,\dots,n+1); \\ C^1[y_0(t),t] = \alpha t; \\ C^1[y_1(t),t] = At; \\ y_k(t) = 2b_k\sqrt{t}, \ (k=1,2,\dots,n+1). \end{gathered} \tag{2}$$

REŠENJE PROBLEMA

Iz rada[3] rešenje jednačine:

$$DC_{xx}(x,t) = C_t(x,t), \tag{3}$$

pri koncentraciji na spoljnoj površini uzorka:

$$C(0,t) = \Phi(t) \tag{4}$$

je jednačina:

$$C(x,t) = \frac{2}{\pi} \int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} \Phi\left(t - \frac{x^2}{4D\mu^2}\right) e^{-\mu^2}\, d\mu, \tag{5}$$

a za $\Phi(t) = at$,

$$C(x,t) = at\left[-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}e^{-\frac{x^2}{4Dt}} + \left(1 + 2\frac{x^2}{4Dt}\right)\operatorname{erf}C\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]. \tag{6}$$

Tada kao rešenje jednačine **(1)** pri uslovima **(2)** jednačina:

$$\begin{aligned} C^k(x,t) &= (1-\delta_k)\left[A_k \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_k t}}\right) + B_k\right] + \\ &+ \delta_k at\left[-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{x}{2\sqrt{D_k t}}e^{-\frac{x^2}{4D_k t}} + \left(1 + 2\frac{x^2}{4D_k t}\right)\operatorname{erf}C\left(\frac{x}{2\sqrt{D_k t}}\right)\right], \end{aligned} \tag{7}$$

$$\delta_k = \begin{cases} 1, & \text{za } k=1 \\ 0, & \text{za } k \neq 1 \end{cases}$$

gde je:

δ_k — simbol Kroneckera-Weierstrassa.

A_k i B_k određuju se iz formule:

$$A_k = \frac{\delta_k}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{k-1}}{\sqrt{D_k}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{b_k}{\sqrt{D_k}}\right)}; \tag{8}$$

$$B_k = \frac{C_k \operatorname{erf}\left(\frac{b_{k-1}}{\sqrt{D_k}}\right) - Z_{k-1}\operatorname{erf}\left(\frac{b_k}{\sqrt{D_k}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{k-1}}{\sqrt{D_k}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{b_k}{\sqrt{D_k}}\right)}; \tag{9}$$

$$\delta_k = Z_{k-1} - C_k, \ \text{za } k = 2, 3, \dots, n+1.$$

U više opštijim slučajevima zadatak se svodi na rešavanje jednačine:

[*1] Ice B. Risteski, Institut za rudarstvo i metalurgiju, p.p. 454, Rudnici i Železarnica Skopje, 91000 Skopje

[**] Rokopis prejet: nov. 1990
[***] Originalno publicirano: ŽZB 25 (1991) 1

$$D_k\, C^k_{xx}(x, t) = C^k_t(x, t), \tag{10}$$

pri uslovima:

$$y_{k-1}(t) \le x \le y_k(t),$$

$$C^1[y_o(t), t] = \begin{cases} at, \text{ za } t<t_1 \\ at+at_1, \text{ za } t \ge t_1, \end{cases}$$

$$C^1[y_1(t), t] = At + Bt_1,$$

$$C^k[y_{k-1}(t), t] = Z_{k-1}, \ (k = 2, 3, \ldots, n+1)$$

$$C^k[y_k(t), t] = C_k, \ (k = 2, 3, \ldots, n+1); \tag{11}$$

Razmatra se dovoljno veći vremenski interval, kada

$$y_k = 2b_k\sqrt{t}, \ (k = 1, 2, \ldots, n+1)$$

gde su:

a, A, B, C_k, b — konstanti.

Rešenje jednačine **(10)** za uslove **(11)** je izraz:

$$C^k(x, t) = (1+\delta_{k_1})\left[A_k \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_k t}}\right) + B_k\right] +$$

$$+\delta_{k_1} at\left[-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\frac{x}{2\sqrt{D_k t}}\, e^{-\frac{x^2}{4D_k t}} + \left(1+\frac{t_1}{t}+\right.\right.$$

$$\left.\left. +2\,\frac{x^2}{4D_k t}\right) \operatorname{erf} C\left(\frac{x}{2\sqrt{D_k t}}\right)\right], \text{ za } t \ge t_1 \tag{12}$$

i

$$C^k(x, t) = (1+\delta_{k_1})\left[A_k \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_k t}}\right) + B_k\right] +$$

$$+\delta_{k_1} at\left[-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\frac{x}{2\sqrt{D_k t}}\, e^{-\frac{x^2}{4D_k t}} +\right.$$

$$\left. +\left(1+2\,\frac{x^2}{4D_k t}\right) \operatorname{erf} C\left(\frac{x}{2\sqrt{D_k t}}\right)\right], \text{ za } t<t_1. \tag{13}$$

$$\delta_{k_1} = \begin{cases} 1, \text{ za } k=1 \\ 0, \text{ za } k \ne 1 \end{cases}$$

gde je:

δ_{k1} — simbol Kroneckera-Weierstrassa,

$$A_k = \frac{Z_{k-1} - C_k}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{k-1}}{\sqrt{D_k}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{b_k}{\sqrt{D_k}}\right)}; \tag{14}$$

$$B_k = \frac{C_k \operatorname{erf}\left(\frac{b_{k-1}}{\sqrt{D_k}}\right) - Z_{k-1} \operatorname{erf}\left(\frac{b_k}{\sqrt{D_k}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{k-1}}{\sqrt{D_k}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{b_k}{\sqrt{D_k}}\right)}; \tag{15}$$

$$(k = 2, 3, \ldots, n+1) \ A_1 < \infty \text{ i } B_1 < \infty .$$

Količine mase m_k, koje se nalaze u momentu vremena t na granicama raspodele faze k i k + 1, može se naći iz izraza[3]:

$$\left.\begin{aligned} m_k &= -D_k \int_0^t C^k_x[y_k(t), t]\, dt - C_k y_k(t); \\ m_k &= -D_{k+1} \int_0^t C^{k+1}_x[y_k(t), t]\, dt - Z_k y_k(t). \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Po analogiji sa radom[3] dobija se:

$$\frac{\frac{m_{k-1}}{2\sqrt{t}} + Z_{k-1}\, b_{k-1}}{\frac{m_k}{2\sqrt{t}} + C_k\, b_k} = \frac{(1+\delta_{k_1})\, A_k \sqrt{\frac{D_k}{\pi}}\, e^{-\frac{b^2_{k-1}}{D_k}} +}{(1+\delta_{k_1})\, A_k \sqrt{\frac{D_k}{\pi}}\, e^{-\frac{b^2_k}{D_k}} +} \cdots\rightarrow$$

$$\leftarrow\cdots\frac{+\delta_{k_1}\left[-\frac{at}{3}\sqrt{\frac{D_k}{\pi}}\, e^{-\frac{b^2_{k-1}}{D_k}} + \frac{4b^2_{k-1}\, at}{3D_k}\sqrt{\frac{D_k}{\pi}}\, e^{-\frac{b^2_{k-1}}{D_k}} +\right.}{+\delta_{k_1}\left[-\frac{at}{3}\sqrt{\frac{D_k}{\pi}}\, e^{-\frac{b^2_k}{D_k}} + \frac{4b^2_k\, at}{3D_k}\sqrt{\frac{D_k}{\pi}}\, e^{-\frac{b^2_k}{D_k}} +\right.}\cdots\rightarrow$$

$$\leftarrow\cdots\frac{+\frac{2b_{k-1}\, at}{3} \operatorname{erf} C\left(\frac{b_{k-1}}{\sqrt{D_k}}\right) - \frac{at}{3}\sqrt{\frac{D_k}{\pi}}\left(1+2\,\frac{b^2_{k-1}}{D_k}\right) e^{-\frac{b^2_{k-1}}{D_k}} -}{+\frac{2b_k\, at}{3} \operatorname{erf} C\left(\frac{b_k}{\sqrt{D_k}}\right) - \frac{at}{3}\sqrt{\frac{D_k}{\pi}}\left(1+2\,\frac{b^2_{k-1}}{D_k}\right) e^{-\frac{b^2_k}{D_k}} -}\cdots\rightarrow$$

$$\leftarrow\cdots\frac{\left.-\frac{at_1}{3}\sqrt{\frac{D_k}{\pi}}\, e^{-\frac{b^2_{k-1}}{D_k}}\right]}{\left.-\frac{at_1}{3}\sqrt{\frac{D_k}{\pi}}\, e^{-\frac{b^2_1}{D_k}}\right]}. \tag{17}$$

Jednačina (17) važi za $t \ge t_1$. Za $t < t_1$ otsutno je at_1 u **(17)**. Iz izraza **(17)** za $k \ne 1$ dobije se:

$$\frac{\frac{m_{k-1}}{2\sqrt{t}} + Z_{k-1}\, b_{k-1}}{\frac{m_k}{2\sqrt{t}} + C_k\, b_k} = e^{\frac{b^2_k - b^2_{k-1}}{D_k}}, \tag{18}$$

gde je:

$$D_k = \frac{b^2_k - b^2_{k-1}}{1n\,\frac{m_{k-1} + Z_{k+1}\, 2b_{k-1}\sqrt{t}}{m_k + C_k 2b_k\sqrt{t}}} =$$

$$= \frac{y^2_k - y^2_{k-1}}{4t} \cdot \frac{1}{\ln\frac{m_{k-1} + Z_{k-1}y_{k-1}}{m_k + C_k y_k}}. \tag{19}$$

Za k = 1 dobija se

$$\frac{m_o}{m_1 + C_1 y_1} = \frac{2 + \frac{t_1}{t}}{e^{-\frac{b^2_1}{D_1}} - 4\,\frac{b^2_1}{D_1}\, e^{-\frac{b^2_1}{D_1}} - b_1\sqrt{\frac{b_1}{D_1}} \operatorname{erf} C\left(\frac{b_1}{D_1}\right) +}\cdots\rightarrow$$

$$\leftarrow\cdots\frac{}{+\left(1+2\frac{b^2_1}{D_1}\right) e^{-\frac{b^2_1}{D_1}} + \frac{t_1}{t}\, e^{-\frac{b^2_1}{D_1}}}. \tag{20}$$

Izraz **(20)** važi za $t \ge t_1$. Za $t < t_1$ otsutno je t_1/t u **(20)**.

Za malo $\xi = \frac{b_1}{\sqrt{D_1}} = \frac{y_1}{2\sqrt{D_1 t}} =$ (do 0,1) dobija se:

$$D_1 = \frac{y^2}{4t} \cdot \frac{\left[(m_1 + C_1 y_1)\left(2 + \frac{t_1}{t}\right) + 2m_o\right]^2}{\left\{-m_o \pm \sqrt{m^2_o - \left[(m_1 + C_1 y_1)\left(2 + \frac{t_1}{t}\right) + \right.}\cdots\rightarrow\right.}\cdots\rightarrow$$

$$\leftarrow\cdots\text{———————}, \text{ za } t \geq t_1, \quad (21)$$

$$\leftarrow\cdots +2m_o\Big]\Big[(Cm_1+C_1y_1)-m_o\Big(2+\frac{t_1}{t}\Big)\Big]\Big\}$$

i

$$D_1=\frac{y^2}{t}\cdot\frac{(m_1+C_1y_1+m_o)^2}{\left\{-m_o\pm\sqrt{m_o^2-4\,[(m_1+C_1y_1)^2-m_o^2]}\right\}^2}, \text{ za } t<t_1 \quad (22)$$

Koncentracija pri difuziji u α — Fe (k=1) iz **(4)** i **(5)** je:

$$C^1(x,t)=at\left[-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\cdot\frac{x}{2\sqrt{D_1t}}e^{-\frac{x^2}{4D_1t}}+\left(1+\frac{t_1}{t}+\frac{x}{2D_1t}\right)\text{erf}\,C\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1t}}\right)\right], \text{ za } t\geq t_1, \quad (23)$$

i

$$C^1(x,t)=at\left[-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\cdot\frac{x}{2\sqrt{D_1t}}e^{-\frac{x^2}{4D_1t}}+\left(1+\frac{x^2}{2D_1t}\right)\text{erf}\,C\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1t}}\right)\right], \text{ za } t<t_1. \quad (24)$$

Koncentracija pri difuziji u γ — Fe (k=2) iz **(11)** i **(12)** je:

$$C^2(x,t)=A_2\,\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1t}}\right)+B_2 \quad (25)$$

gde je:

$$A_2=\frac{Z_1-C_2}{\text{erf}\left(\frac{b_1}{\sqrt{D_2}}\right)-\text{erf}\left(\frac{b_2}{\sqrt{D_2}}\right)},$$

$$B_2=\frac{C_2\,\text{erf}\left(\frac{b_1}{\sqrt{D_2}}\right)-Z_1\,\text{erf}\left(\frac{b_2}{\sqrt{D_2}}\right)}{\text{erf}\left(\frac{b_1}{\sqrt{D_1}}\right)-\text{erf}\left(\frac{b_2}{\sqrt{D_2}}\right)}. \quad (26)$$

Odredimo koeficijente difuzije.
Iz **(19)** za difuziju u γ — Fe (k=2) dobija se:

$$D_2=\frac{y_2^2-y_1^2}{4t}\cdot\frac{1}{\ln\frac{m_1+Z_1y_1}{m_2+C_2y_2}}. \quad (27)$$

Za difuziju u α — Fe (k=1) iz **(20)** dobija se:

$$\frac{m_o}{m_1+C_1y_1}=\frac{2+\frac{t_1}{t}}{e^{-\frac{b_1^2}{D_1}}-4\frac{b_1^2}{D_1}e^{-\frac{b_1^2}{D_1}}-2b_1\sqrt{\frac{\pi}{D_1}}\,\text{erf}\,C\left(\frac{b_1}{\sqrt{D_1}}\right)+\left(1+2\frac{b_1^2}{D_1}\right)e^{-\frac{b_1^2}{D_1}}+\frac{t_1}{t}e^{-\frac{b_1^2}{D_1}}}, \text{ za } t\geq t_1 \quad (28)$$

i

$$\frac{m_o}{m_1+C_1y_1}=\frac{2}{e^{-\frac{b_1^2}{D_1}}-4\frac{b_1^2}{D_1}e^{-\frac{b_1^2}{D_1}}-2b_1\sqrt{\frac{\pi}{D_1}}\,\text{erf}\,C\left(\frac{b_1}{\sqrt{D_1}}\right)+\left(1+2\frac{b_1^2}{D_1}\right)e^{-\frac{b_1^2}{D_1}}}, \text{ za } t<t_1. \quad (29)$$

Za malo $\xi=\frac{b_1}{\sqrt{D_1}}=\frac{y_1}{2\sqrt{D_1t}}$ (do 0,1) dobija se:

$$D_1=\frac{y^2}{4t}\cdot\frac{\left[(m_1+C_1y_1)\left(2+\frac{t_1}{t}\right)+2m_o\right]^2}{\left\{-m_o\pm\sqrt{m_o^2-\left[(m_1+C_1y_1)\left(2+\frac{t_1}{t}\right)+2m_o\right]\left[(m_1+C_1y_1)\left(2+\frac{t_1}{t}\right)-m_o\left(2+\frac{t_1}{t}\right)\right]}\right\}^2}, \text{ za } t\geq t_1, \quad (30)$$

$$D_1=\frac{y_1^2}{t}\cdot\frac{(m_1+C_1y_1+m_o)^2}{\left\{-m_o\pm\sqrt{m_o^2-4\,[(m_1+C_1y_1)^2-m_o]}\right\}^2}, \text{ za } t<t_1 \quad (32)$$

APLIKACIJA ANALITIČKIH REZULTATA PRI DIFUZIONOM HROMIRANJU

Obradom rezultata difuzije hroma u Armco-čelik, Č 0147N, 15 XMΦKP (prema GOST-u) i Č 1331 po formulama iz rada[3] i po formuli **(30)**, dobijaju se za α — fazu podaci dati u **tabeli 1.**

Tabela 1: *Eksperimentalni podaci*

Čelik	Temperatura K	D m^2/s	E J/mol	D m^2/s	E J/mol
Armco-čelik	1373	$2{,}5\cdot10^{-13}$	144555	$1{,}55\cdot10^{-13}$	230450
	1473	$9{,}7\cdot10^{-13}$		$2{,}70\cdot10^{-13}$	
	1573	$2{,}2\cdot10^{-13}$		$3{,}90\cdot10^{-12}$	
	1653	$4{,}7\cdot10^{-12}$		$4{,}80\cdot10^{-12}$	
Č 0147N	1373	$4{,}1\cdot10^{-13}$	154192	$2{,}50\cdot10^{-13}$	238830
	1423	$5{,}7\cdot10^{-13}$		$2{,}50\cdot10^{-13}$	
	1473	$7{,}0\cdot10^{-13}$		$1{,}61\cdot10^{-12}$	
	1523	$2{,}7\cdot10^{-12}$		$3{,}10\cdot10^{-12}$	
	1573	$3{,}4\cdot10^{-12}$		$6{,}10\cdot10^{-12}$	
15 XMΦKP (po GOST-u)	1473	$3{,}6\cdot10^{-13}$	162153	$4{,}50\cdot10^{-13}$	266065
	1523	$2{,}7\cdot10^{-12}$		$1{,}90\cdot10^{-12}$	
	1573	$6{,}1\cdot10^{-12}$		$4{,}30\cdot10^{-12}$	
Č 1331	1373	$6{,}6\cdot10^{-14}$	167600	$3{,}70\cdot10^{-14}$	276540
	1423	$1{,}3\cdot10^{-13}$		$2{,}30\cdot10^{-13}$	
	1523	$3{,}8\cdot10^{-13}$		$1{,}00\cdot10^{-12}$	
	1573	$5{,}2\cdot10^{-13}$		$2{,}00\cdot10^{-12}$	

DISKUSIJA O REZULTATIMA

Rezultati dobijeni u ovom radu, po redu veličina koeficijenata difuzije hroma u železa, dobro se slažu sa izmerenim rezultatima izvršenim u drugim radovima[4]. Ipak veličina aktivacione energije dobijena u našem radu je veća nego u literaturi[3]. Utvrđena je podudarnost dobijenih podataka sa podacima istraživanja difuzije hroma u α — železo pomoću izvanredno egzaktnih metoda (metod radioaktivnih indikatora).

Vrednosti D_o, dobijeni u ovom radu takođe se nalaze u boljoj podudarnosti sa podacima takvih ispitivanja[4], nego D_o iz rada[3]. Pri promeni površinske koncentracije u vremenu, koeficijenti difuzije izračunati u našem radu, pokazuju bitno veće povećanje sa povećanjem temperature, nego što je dobijeno u radu[3].

ZAKLJUČAK

U radu su dokazane egzaktne analitičke formule za određivanje koncentracije pri difuziji hroma u α — Fe (k = 1) i γ — Fe (k = 2) kao funkcija vremena. Određeni su isto tako i parcijalni difuzioni koeficijenti. Uopšte rečenq, rešen je problem difuzionog hromiranja pomoću parabolične parcijalne diferencijalne jednačine drugog reda. U proračunu je korišćena error funkcija, t. j. Gaussova funkcija greške.

LITERATURA

1. I. B. Risteski: Metalurgija, 25(1986)4, 163—168.
2. I. B. Risteski: Metall, 43(1989)7, 627—631.
3. G. N. Dubinin: Diffuzionnoe hromirovanie splavov, Mašinostroenie, Moskva 1964.
4. M. A. Krištal: Mehanizm diffuzii v železnih splavah, Metallurgija, Moskva 1972.

ZUSAMMENFASSUNG

In der Arbeit werden genaue analitische Formeln für die Bestimmung der Konzentration bei der Diffusion von Chrom in α — Fe (k = 1) und γ — Fe (k = 2) als Funktion der Zeit gegeben. Ebenso sind auch die partiellen Diffusionskoeffiziente bestimmt worden. Allgemein gesagt, das Problem der Diffusionschromierung ist mit Hilfe der parabolischen partial-differential Gleichung zweiter Reihe gelösst worden. In der Berechnung ist die Error Funktion d. h. die Gauss-Funktion der Fehler angewendet worden.

SUMMARY

Paper proves the exact analytical equations for determining concentrations in chromium diffusion into α — Fe (k = 1) and γ — Fe (k = 2) as time functions. Also partial diffusion coefficients were determined. In general, the problem of diffusion chromeplating is solved by parabolic partial differential equation of second order. In calculation the error function, i. e. Gauss error function, was applied.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы доказаны эгзактные аналитические формулы для определения концентрации при диффузии хрома в α — Fe (k = 1) и γ — Fe (k = 2) как функция времени. Также определены и парциальные диффузионные коэффициенты. В общем решена проблемма диффузного хромирования с помочью параболического парциального диференциального уравнения второго класса. Расчет произведен с помочью эррор функции. т. е. Гауссовой функции ошибки.