

УДК 669.017

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ НИОБИЯ В ЖЕЛЕЗЕ ПРИ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ НАПЛАВКЕ*

Сарычев В.Д.¹, к.т.н., доцент кафедры физики им. В.М. Финкеля (sarychev_vd@mail.ru)

Хаимзон Б.Б.², к.ф.-м.н., доцент кафедры физики и методики
преподавания физики (khaimzon@yandex.ru)

Невский С.А.¹, к.т.н., доцент кафедры физики им. В.М. Финкеля (nevskiy_sa@physics.sibsiu.ru)

¹ Сибирский государственный индустриальный университет
(654007, Россия, Новокузнецк, Кемеровская обл., ул. Кирова, 42)

² Новокузнецкий институт (филиал) Кемеровского государственного университета
(654027, Россия, Новокузнецк, Кемеровская обл., пр. Пионерский, 13)

Аннотация. Проведено моделирование процесса растворения ниобия в железе при электродуговой наплавке. В основе модели лежат представления о диффузионном характере растворения частиц ниобия в металлах. Модель включает в себя уравнения диффузии, начальные и граничные условия, а также уравнение движения границы раздела сред. Предполагалось, что значение коэффициента диффузии в жидком железе многократно превышает значение этого коэффициента в твердом растворе. Решение диффузионной задачи Стефана в области твердого тела находили в виде ряда Фурье по косинусам, а в области жидкости – в виде функции ошибок. В результате получено время растворения ниобия, которое для высоких температур и частиц размерами 10 мкм составляет от 10 до 100 с.

Ключевые слова: электродуговая наплавка, диффузия, уравнение диффузии, ниобий, железо, время растворения, ряд Фурье, функция ошибок.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-8-571-575

Проблема исследования образования и эволюции наноструктурных состояний в материалах при воздействии концентрированных потоков энергии давно привлекает внимание ученых [1]. Наноструктурные состояния, сформированные при воздействии таких потоков на поверхности материалов, способствуют увеличению их прочности и износостойкости [2, 3]. Одним из наиболее простых и эффективных способов создания таких состояний является электродуговая наплавка [4, 5], позволяющая создавать биметаллические изделия, у которых высокая прочность и низкая стоимость сочетаются с большой долговечностью в условиях эксплуатации. При этом основная часть деталей может быть выполнена из низколегированных сталей.

Применение электродуговой наплавки для ремонта изношенных деталей позволяет сократить количество запасных частей эксплуатируемого оборудования, сократить время простоя при ремонтах, снизить расходы на обслуживание оборудования. Использование специально разработанной технологии создания поверхностного слоя с помощью наплавки позволяет увеличить срок службы в 80 раз [4]. Поэтому изучение механизмов, приводящих к такому значительному эффекту, является важным научно-техническим направлением, имеющим огромное практическое значение. Класс явлений, происходящих при наплавке, можно отнести к аддитивным технологиям, которым в настоящее время в мире прида-

ется важное значение [6]. Однако наплавка имеет и недостатки, которые заключаются в формировании грубо дисперсных структур: их формирование обусловлено растворением легирующих элементов. Для исправления указанных недостатков необходима разработка способов управления временем растворения.

Легированная ниобием сталь приобретает высокие износостойкие свойства, и это достигается при добавлении всего лишь 200 г металлического ниобия на тонну стали [6, 7]. Для придания износостойкости нет необходимости легировать весь объем стали ниобием, а достаточно создать покрытие на поверхности. Сопротивление износу сильно зависит от микроструктурных параметров металлической матрицы и карбидов. Карбиды ниобия формируются при взаимодействии атомов ниобия с атомами углерода аустенита. Условием формирования карбида является наличие атомов ниобия в расплаве, которые возникают за счет растворения массивной частицы ниобия. Поэтому важным является предсказать время растворения этой частицы.

Целью настоящей работы является создание математической модели для определения времени растворения легирующих элементов.

Следует отметить, что подобная модель была разработана в работе [8] для анализа структурно-фазовых превращений в системе титан – углерод при электро-взрывном легировании. В настоящем исследовании подход, использованный в этой работе, будет применен на системе ниобий – железо.

* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-19-00065).

Для оценки времени растворения необходимо решить диффузионную задачу. Для простоты будем рассматривать растворение ниобиевой пластины толщиной r_0 . В случае, если толщина пластины много меньше ее поперечных размеров, то диффузионная задача становится одномерной.

Диаграмма состояний температура – состав системы Fe–Nb согласно работе [9] приведена на рис. 1 (где T_2 – температура плавления ниобия; T_1 – эвтектическая температура; γ – атомная доля ниобия). Область I на этой диаграмме занимает твердый раствор железа в ниобии, область III – жидкий расплав Fe–Nb, область II – их двухфазная смесь.

Будем считать, что растворение ниобия в железе происходит при достаточно высоких температурах, когда твердый раствор ниобия растворяется в эвтектическом расплаве Fe–Nb. Это означает, что расчеты должны производиться для температуры T выше температур образования всех промежуточных фаз системы Fe – Nb (1600 °C).

Границы областей I и II, II и III аппроксимируются прямыми

$$\begin{aligned} \gamma_1(T) &= \gamma_{10} + (1 - \gamma_{10}) \frac{T - T_1}{T_2 - T_1}; \\ \gamma_2(T) &= \gamma_{20} + (1 - \gamma_{20}) \frac{T - T_1}{T_2 - T_1}. \end{aligned} \quad (1)$$

Так как в уравнении диффузии используется объемная концентрация (не важно, концентрация массы, числа молей или числа атомов), а не атомная доля, то атомные доли преобразуются в соответствующие приведенные объемные концентрации (объемные доли $c = \frac{V_{Nb}}{V_{Fe} + V_{Nb}}$, где V_{Nb} и V_{Fe} – объемы компонентов). Все

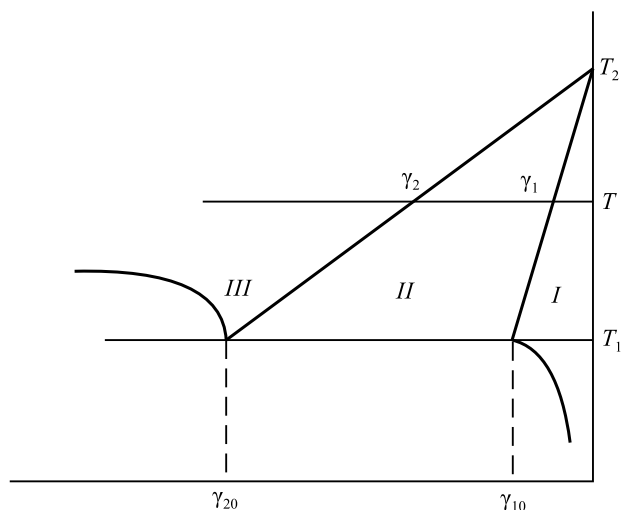


Рис. 1. Правая часть диаграммы состояний температура – состав системы Fe–Nb

Fig. 1. Right part of temperature state diagram – composition of Fe–Nb system

реальные концентрации пропорциональны объемной доле (постоянный множитель). Тогда

$$c = \frac{1}{\left(\frac{1}{\gamma} - 1\right)\varepsilon + 1}; \quad \gamma = \frac{1}{\left(\frac{1}{c} - 1\right)\frac{1}{\varepsilon} + 1}; \quad (2)$$

здесь γ – атомная доля ниобия; $\varepsilon = \frac{\rho_{Nb} \mu_{Fe}}{\rho_{Fe} \mu_{Nb}}$; ρ_{Nb} и ρ_{Fe} – плотность ниобия и железа; μ_{Nb} и μ_{Fe} – молярная масса ниобия и железа.

Согласно диаграмме (рис. 1) $T_1 = 1673$ К, $T_2 = 2742$ К, $\gamma_{10} = 0,924$, $\gamma_{20} = 0,64$.

Решаем диффузионную задачу Стефана [11, 12]. Профиль концентраций изображен на рис. 2. В такой постановке задачи двухфазная область не имеет пространственной протяженности.

Уравнение модели имеет вид

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c(r,t)}{\partial r^2}, \quad i=1 \text{ при } r < r_1(t) \text{ и } i=2 \text{ } r > r_1(t),$$

граничные условия

$$\begin{aligned} c(r,t)|_{r_1-0} &= c_1, \quad c(r,t)|_{r_1+0} = c_2, \\ c(\infty,t)| &= 0, \quad \frac{\partial c(r,t)}{\partial r}|_0 = 0, \end{aligned} \quad (3)$$

начальные условия

$$r_1(0) = r_0, \quad c(r,0) = \begin{cases} 1, & r < r_0, \\ 0, & r > r_0, \end{cases}$$

где D_1 и D_2 – коэффициент диффузии ниобия в твердом растворе железа в ниобии и в расплаве ниобий – железо; $r_1(t)$ – положение границы раздела фаз.

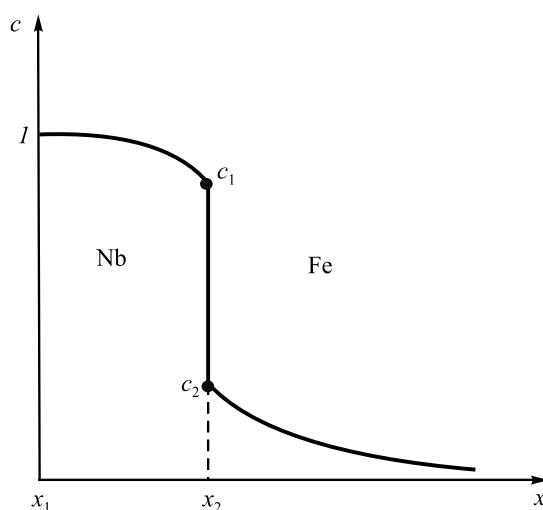


Рис. 2. Профиль концентраций

Fig. 2. Concentration profile

Уравнение движения границы раздела имеет вид

$$(c_1 - c_2) \frac{dr_1}{dt} = -D_1 \left. \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_1} + D_2 \left. \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_1+0}. \quad (4)$$

Значения коэффициента диффузии ниобия в твердом растворе железа взяты из работы [13]. Определим значение предэкспоненциального множителя (D_{10}) и энергию активации диффузии (E_1): $D_{10} = 0,376 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$, $E_1 = 381221 \text{ Дж/моль}$. Значение коэффициента диффузии D_2 ниобия в жидком расплаве много больше, чем D_1 , а его энергия активации мала. Кроме того, в жидкой фазе теплоперенос усиливается за счет конвекции, поэтому будем считать его постоянным и примем за параметр модели.

Решение задачи (3) в области I будем искать в виде

$$c(r, t) = c_1 + \frac{4}{\pi} (1 - c_1) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \times \cos\left(\frac{(2n+1)\pi r}{2r_1}\right) e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_1 t}{4r_1^2}}; \quad (5)$$

в области II в виде

$$c(r, t) = c_2 \operatorname{erfc}\left(\frac{r - r_1}{2\sqrt{D_2 t}}\right). \quad (6)$$

Подставляя выражения (5) и (6) в уравнение (4), получим

$$\frac{dr_1}{dt} = \frac{1}{c_1 - c_2} \left(D_1 \frac{2}{r_1} (1 - c_1) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_1 t}{4r_1^2}} - c_2 \sqrt{\frac{D_2}{\pi t}} \right). \quad (7)$$

При $t = 0$ эта формула дает неопределенность типа $\infty - \infty$, так как каждое слагаемое в правой части выражения (7) обращается в бесконечность. Ряд в первом слагаемом начинает сходиться очень быстро, начиная с $n = n_0 = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{4r_1^2}{\pi^2 D_1 t}} - 1 \right) \approx \frac{r_1}{\pi \sqrt{D_1 t}}$. До этого каждый член ряда практически равен единице. Поэтому сумма ряда приближенно равна n_0 , первое слагаемое оказывается приближенно равно $(1 - c_1) \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{D_1}{t}}$. Отсюда видно, что при $D_1 \ll D_2$ первое слагаемое в выражении (7) всегда много меньше второго, процесс растворения определяется практически полностью диффузией во второй фазе. Пренебрегая первым слагаемым, получим вместо выражения (7) следующее уравнение:

$$\frac{dr_1}{dt} = -\frac{c_2}{c_1 - c_2} \sqrt{\frac{D_2}{\pi t}}. \quad (8)$$

Время растворения находим путем интегрирования выражения (8) и последующих преобразований

$$t_0 = 4\pi \left(\frac{c_1 - c_2}{c_2} \right)^2 \frac{r_0^2}{D_2}. \quad (9)$$

Для плоского включения время растворения пропорционально квадрату толщины включения: этого следовало ожидать. Однако полученное решение является приближенным. Точное автомодельное решение для случая $D_1 \ll D_2$ может быть построено. Согласно данным работ [11 – 14] решение уравнения диффузии ищут в виде $c(r, t) = c(\beta(r, t))$, где $\beta(r, t) = \frac{r}{2\sqrt{D_2 t}}$. Тогда решение краевой задачи (3) имеет следующий вид:

$$c(r, t) = \frac{c_2 \operatorname{erfc}(\beta)}{\operatorname{erfc}(\beta_1)}; \quad \beta_1 = \frac{r_1(t)}{2\sqrt{D_2 t}}. \quad (10)$$

Из уравнения движения границы (4), пренебрегая диффузией в первой фазе, получаем уравнение

$$(c_1 - c_2) \frac{dr_1}{dt} = D_2 \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=r_1}. \quad (11)$$

Подстановка выражения (10) в уравнение (11) дает следующее:

$$(c_1 - c_2) \frac{dr_1}{dt} = -\frac{c_2 \exp[-(\beta_1)^2]}{\operatorname{erfc}(\beta_1)} \sqrt{\frac{D_2}{\pi t}}. \quad (12)$$

Производную по времени в выражении (12) представим в виде

$$\begin{aligned} \frac{dr_1}{dt} &= 2\sqrt{D_2} \frac{d}{dt} (\beta_1 \sqrt{t}) = 2\sqrt{D_2} \left(\dot{\beta}_1 \sqrt{t} + \frac{\beta_1}{2\sqrt{t}} \right) = \\ &= 2\sqrt{D_2 t} \dot{\beta}_1 + \beta_1 \sqrt{\frac{D_2}{t}}. \end{aligned} \quad (13)$$

Очевидно, что, поскольку значение концентрации на границе постоянно, необходимо, чтобы $\beta_1 = \text{const}$. Поэтому $\dot{\beta}_1 = 0$. Отсюда

$$\sqrt{\pi} (c_1 - c_2) \beta_1 = -\frac{c_2 \exp(-\beta_1^2)}{\operatorname{erfc}(\beta_1)}.$$

Это трансцендентное уравнение позволяет определить значение β_1 . Очевидно, что $\beta_1 < 0$. Так как левая граница системы никак не участвует в процессе, то можно записать

$$r_1(t) = r_0 + 2\beta_1 \sqrt{D_2 t}. \quad (14)$$

Значения β_1 и коэффициента $k = -\frac{c_2}{4(c_1 - c_2)\sqrt{\pi}}$ из выражения (9) для расчета времени растворения при различных температурах приведены ниже:

T, K	1800	2000	2200	2400	2600
β_1	-0,5623	-0,6835	-0,8257	-1,0091	-1,3059
k	-0,3034	-0,4542	-0,7172	-1,2894	-3,4767

Примем размер частиц ниобия равным 10 мкм. Значения времени растворения ниобия в железе в зависимости от температуры приведены ниже:

T, K	1800	2000	2200	2400	2600
t_0, c	80	55	37	25	15

Это время изменяется от 15 до 80 с в зависимости от температуры жидкого железа. Время нахождения поверхностного слоя в жидком состоянии можно оценить как отношение ширины сварочной дуги к скорости сварки. При ширине 2 см и скорости сварки порядка 5 – 10 м/час [15] получаем, что время нахождения в жидком состоянии составит 7 – 15 с, а расчет по формуле (14) дает значение размера включений нерастворенного ниобия приблизительно 5 мкм. Это значение соответствует экспериментально измеренному размеру включений ниобия в наплавке, формируемой порошковой проволокой SK A 70-G [4]. Необходимо отметить, что в структуре наплавки, полученной с помощью порошковой проволоки EnDOTec DO33, таких включений не обнаружено. Это позволяет заключить, что указанные проволоки должны сильно отличаться по гранулометрическому составу.

Выводы. Предложенная модель, основанная на диффузионной задаче Стефана, может стать основой для предсказания формирования структурно-фазовых состояний при получении износостойких наплавов на сталь.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Современные технологии модифицирования структуры и свойств материалов / Под общ. ред. Н.Н. Ковалева и В.Е. Громова. – Томск: Изд-во НТЛ, 2015. – 380 с.

2. Райков С.В., Капралов Е.В., Иванов Ю.Ф. и др. Строение по глубине износостойкого покрытия, полученного электродуговым методом на стали // Изв. вуз. Черная металлургия. 2015. № 2. С. 121 – 126.

3. Петрикова Е.А., Иванов Ю.Ф., Тересов А.Д. и др. Структура и свойства системы покрытия (TiCuN-подложка (Al-Si), обработанной высокоинтенсивным электронным пучком // Изв. вуз. Физика. 2012. № 6 -2. С. 133 – 138.

4. Структура и свойства композиционных износостойких наплавов на сталь / Е.В. Капралов, Е.А. Будовских, В.Е. Громов и др. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2014. – 116 с.

5. Кульков С.Н., Гнюсов С.Ф. Карбидостали на основе карбидов титана и вольфрама. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 240 с.

6. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1. С. 3 – 33.

7. Ниобий и тантал / А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов, А.В. Елютин, А.М. Захаров. – М.: Металлургия, 1990. – 296 с.

8. Ниобийсодержащие низколегированные стали / Ф. Хайстеркамп, К. Хулка, Ю.И. Матросов, Ю.Д. Морозов, Л.И. Эфрон, В.И. Столяров, О.Н. Чевская. – М.: Интермет инжиниринг, 1999. – 94 с.

9. Сарычев В.Д., Хаимзон Б.Б., Громов В.Е., Соскова Н.А. Математическая модель растворения частиц углерода в титане при воздействии концентрированных потоков энергии // Титан. 2012. № 1. С. 4 – 8.

10. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 2 / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.

11. Любов Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. – М.: Наука, 1981. – 296 с.

12. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.

13. Neumann T. Diffusion in Solids. – Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. – 651 p.

14. Лариков Л.Н., Исайчев В.И. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. Диффузия в металлах и сплавах. – Киев: Наукова Думка, 1987. – 512 с.

15. Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский П.А. Плазменные технологии. Сварка, нанесение покрытий, упрочнение. – М.: Машиностроение, 2008. – 406 с.

Поступила 9 сентября 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2016. Vol. 59. No. 8, pp. 571–575.

MODELING OF NIOBIUM DISSOLUTION PROCESS IN IRON AT ELECTRIC ARC WELDING

V.D. Sarychev¹, B.B. Khaimzon², S.A. Nevskii¹

¹Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

²Kemerovo State University (Novokuznetsk Branch), Novokuznetsk, Russia

Abstract. The article is devoted to the conducting of simulation process of niobium dissolution in iron at electric arc welding. The model is based on the presentation of the nature and diffusion of dissolution of niobium particles in metals. The model includes the diffusion equation, initial and boundary conditions, as well as the motion equation of the media interface. It has been assumed that the value of the diffusion coefficient in the liquid iron is in many times higher than the value of this coefficient in the solid solution. The solution of the diffusion Stefan problem in the field of solid is in the form of Fourier series cosines, and in the field of liquid in the form of the error functions. The result is the

dissolution of niobium, which for high temperatures and particle sizes of 10 μm is from 10 s to 100 s.

Keywords: electric arc welding, diffusion, diffusion equation, niobium, iron, dissolution time, Fourier series, error function.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-8-571-575

REFERENCES

1. *Sovremennyye tekhnologii modifitsirovaniya struktury i svoystv materialov* [Modern modification technologies of the structure and properties of materials]. Koval' N.N., Gromov V.E. eds. Tomsk: Izd-vo NTL, 2015, 380 p. (In Russ.).

2. Raikov S.V., Kapralov E.V., Ivanov Yu.F., Budovskikh E.A., Gromov V.E. Depth structure of wear resistance coating on steel obtained by electric arc method. *Izvestiya VUZov. Chernaya metal-*

- lurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, vol. 58, no. 2, pp. 121–126. (In Russ.).
3. Petrikova E.A., Ivanov Yu.F., Teresov A.D., Moskvina P.V., Denisova Yu.A., Filimonov S.Yu., Bibik N.V., Cherenda N.N. Structure and properties of coating system (TiCuN/substrate (Al-Si)) processed by high-intensity electron beam. *Izvestiya VUZov. Fizika*. 2012, no. 6-2, pp. 133–138. (In Russ.).
 4. Kapralov E.V., Budovskikh E.A., Gromov V.E., Raikov S.V., Ivanov Yu.F. *Struktura i svoystva kompozitsionnykh iznosostoikikh naplavok na stal'* [Structure and properties of composite wear-resistant surfacing on steel]. Novokuznetsk: izd. SibGIU, 2014, 116 p. (In Russ.).
 5. Kul'kov S.N., Gnyusov S.F. *Karbidostali na osnove karbidov titana i vol'frama* [Carbide steels based on titanium and tungsten carbides]. Tomsk: Izd-vo NTL, 2006, 240 p. (In Russ.).
 6. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030. *Aviation Materials and Technologies*. 2015, no. 1, pp. 3–33.
 7. Zelikman A.N., Korshunov B.G., Elyutin A.V., Zakharov A.M. *Niobii i tantal* [Niobium and tantalum]. Moscow: Metallurgiya, 1990, 296 p. (In Russ.).
 8. Heisterkamp F., Hulka K., Matrosov Yu.I., Morozov Yu.D., Efron L.I., Stolyarov V.I., Chevskaya O.N. *Niobisoderzhashchie nizkolegirovannye stali* [Niobium-containing low-alloyed steel]. Moscow: Intermet inzhiniring, 1999, 94 p. (In Russ.).
 9. Sarychev V.D., Khaimzon B.B., Gromov V.E., Soskova N.A. Mathematical model of dissolution of carbon particles in the titan at influence of the concentrated streams of energy. *Titan*. 2012, no. 1, pp. 4–8.
 10. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh sistem* [State diagrams of double metal systems]. Lyakishev N.P. ed., Vol. 2. Moscow: Mashinostroenie, 1997, 1024 p. (In Russ.).
 11. Lyubov B.Ya. *Diffuzionnye protsessy v neodnorodnykh tverdykh sredakh* [Diffusion processes in inhomogeneous solid media]. Moscow: Nauka, 1981, 296 p. (In Russ.).
 12. Bokshtein B.S. *Diffuziya v metallakh* [Diffusion in metals]. Moscow: Metallurgiya, 1978, 248 p. (In Russ.).
 13. Heumann T. *Diffusion in solids*. Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg, 2007, 651 p.
 14. Larikov L.N., Isaichev V.I. *Struktura i svoystva metallov i splavov. Spravochnik. Diffuziya v metallakh i splavakh* [Structure and properties of metals and alloys. Reference-book. Diffusion in metals and alloys]. Kiev: Naukova Dumka, 1987, 512 p. (In Russ.).
 15. Sosnin N.A., Ermakov S.A., Topolyanskii P.A. *Plazmennyye tekhnologii. Svarka, nanesenie pokrytii, uprochnenie* [Plasma technologies. Welding, coating, hardening]. Moscow: Mashinostroenie, 2008, 406 p. (In Russ.).
- Acknowledgements.** The research was fulfilled in the frameworks of the grant of the Russian Scientific Foundation (project no. 15-19-00065).
- Information about the authors:**
- V.D. Sarychev*, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Physics named after V.M. Finkel (sarychev_vd@mail.ru)
B.B. Khaimzon, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assist. Professor of the Chair of Teaching Methods of Physics (khaimzon@yandex.ru)
S.A. Nevskii, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Physics named after V.M. Finkel (nevskiy_sa@physics.sibsiu.ru)

Received September 9, 2015