

УДК 621.791: 669.893

Влияние наномодифицирующих добавок на растворение карбида титана в расплаве титана*

А.Н. Черепанов, О.А. Шмагунов

*Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск*

E-mail: ancher@itam.nsc.ru

Построена математическая модель процесса растворения частицы карбида титана в расплаве титана, содержащем наноразмерные тугоплавкие частицы. Разработанная модель позволяет исследовать влияние параметров нанодисперсной среды на устойчивость к растворению тугоплавких соединений в условиях лазерной наплавки наномодифицированного покрытия с упрочняющей фазой (карбидом титана). Определено время растворения углеродосодержащего химического соединения в зависимости от концентрации наномодифицирующей добавки, размера включения и температуры расплава. Установлено, что наличие нанодисперсной фазы в жидкости снижает интенсивность массообмена, вследствие чего возрастает время растворения твердого включения.

Ключевые слова: упрочняющая фаза, наплавка, наномодифицирующие добавки, растворение, карбид титана, численное моделирование.

Введение

Одним из перспективных способов нанесения упрочняющих покрытий является лазерная наплавка композиционных порошковых материалов с использованием упрочняющих фаз [1–9]. Особый интерес в качестве упрочняющей фазы в металлматричных композитах представляют твердые тугоплавкие соединения (карбиды титана, вольфрама, бора и др.), имеющие высокую твердость и температуру плавления. Хотя температура плавления указанных карбидных фаз значительно выше температуры плавления металлической матрицы, при введении таких включений в расплав начинается процесс их растворения. Учитывая высокие значения температуры расплава при лазерном облучении, частица (включение) может полностью раствориться в процессе наплавки.

В работах [8, 9] было показано, что малые добавки нанодисперсных тугоплавких наночастиц Al_2O_3 , TiN в состав наплавочной композиции системы Ni-Cr-Si-WC оказывают существенное влияние на устойчивость к растворению упрочняющей фазы WC, а, следовательно, и на механические свойства покрытия.

Целью настоящей работы является разработка математической модели для численного анализа закономерностей растворения карбидного включения (TiC) в расплаве титана, модифицированном тугоплавкими наночастицами, в условиях лазерной наплавки.

* Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 121030500137-5).

Постановка задачи

Для упрощения расчетов будем полагать, что частица карбида титана имеет сферическую форму с начальным радиусом R_0 , а ее температура равна температуре расплава T_0 . Уравнение диффузии углерода в твердой частице в сферической системе координат имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(Dr^2 \right) \frac{\partial C}{\partial r}, \quad (1)$$

где C — концентрация углерода в частице, D — коэффициент диффузии в частице, r — координата (в пределах от 0 до $R(t)$), $R(t)$ — текущий радиус включения), t — время.

Граничные условия задаются следующим образом. В центре частицы выполняется условие симметрии:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=0} = 0. \quad (2)$$

В процессе лазерной обработки жидкий металл интенсивно перемешивается, поэтому граничное условие на поверхности частицы будет определяться конвективным массообменом и запишется в виде

$$-D \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{R(t)} = \beta \left(C|_{R(t)} - C_\infty \right), \quad (3)$$

где β — коэффициент массоотдачи в жидкую фазу, C_∞ — концентрация углерода в расплаве, значение которой будем считать постоянной, пренебрегая для простоты вычислений влиянием количества растворившегося соединения. Также пренебрежём влиянием переходного диффузионного слоя ввиду его малости ($D/\nu \ll 1$). Начальное распределение углерода в объеме частицы примем постоянным:

$$C(r, 0) = C_0, \quad 0 \leq r \leq R_0. \quad (4)$$

Температура плавления карбида титана существенно превышает температуру плавления титана [10]. Однако, находясь в перегретом расплаве, включение начинает растворяться. Поскольку содержание углерода в расплаве невелико (согласно требованиям стандартов не превышает 0,15 % по массе) углерод начинает диффундировать из включения в расплав. Вследствие диффузии углерода его концентрация в поверхностных слоях включения снижается. В соответствии с диаграммой состояния, приведенной на рис. 1, взятом из справочника [11], температура ликвидус карбида титана будет понижаться от 3075 до 1660 °С по мере снижения концентрации углерода с 17,5 до 1 % по массе. Таким образом, процесс растворения включения сводится к следующему. После ввода включения в расплав титана атомы углерода начинают переходить с поверхности включения в расплав и после прохождения диффузионного слоя уносятся в объем жидкого металла конвективными потоками. На место ушедших с поверхности из объема включения диффундируют новые атомы. При этом содержание углерода в приповерхностных слоях включения будет снижаться. Когда массовая доля углерода в поверхностном слое твердой частицы станет меньше концентрации, соответствующей линии ликвидус при данной температуре, этот слой растворится, а размер включения уменьшится. Коэффициент диффузии углерода в твердой фазе находим согласно закону Аррениуса [12]:

$$D = 0,48 \exp(-39500/T). \quad (5)$$

Для определения величины β воспользуемся эмпирическим (критериальным) соотношением [13]

$$\text{Sh} = 2 + 0,6 \text{Re}^{0,5} \text{Sc}^{0,33}, \quad (6)$$

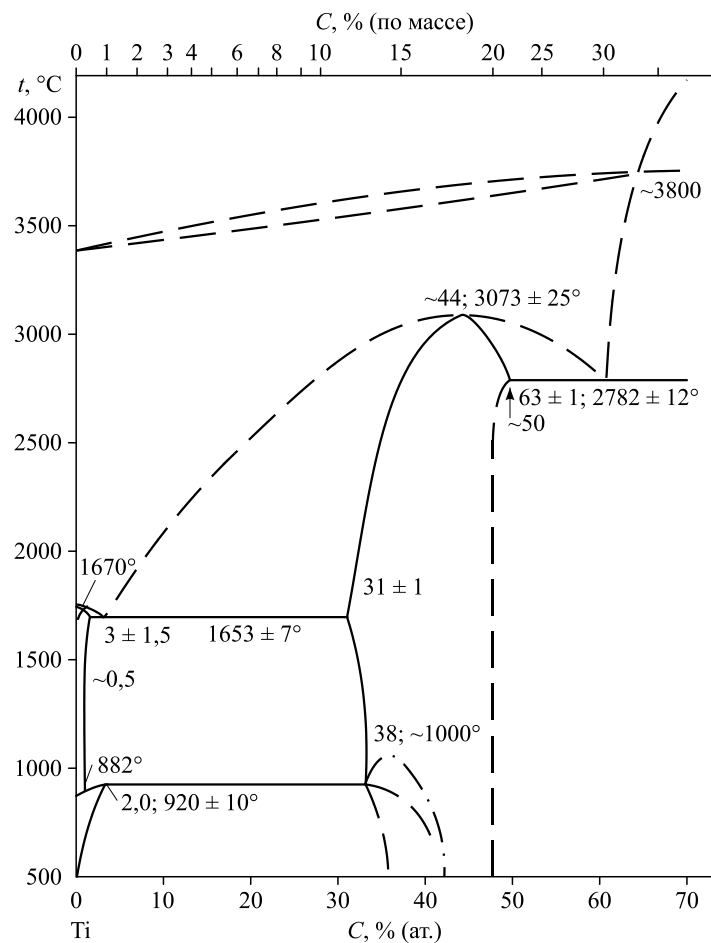


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ti – C.

где $Sh = \beta d / D_1$, $Re = vd\rho / \mu$, $Sc = \mu / (\rho D_1)$ — числа Шора, Рейнольдса и Шмидта соответственно, d — характерный размер (диаметр частицы), v — скорость движения жидкости, ρ — плотность жидкости, μ — динамическая вязкость расплава, содержащего дисперсные частицы с объемной долей w_p , D_1 — коэффициент диффузии углерода в жидкой фазе.

Коэффициент диффузии атомов в жидкой фазе определим с помощью формулы Стокса–Эйнштейна

$$D_1 = kT / (6\pi\mu r_a), \quad (7)$$

где r_a — эффективный радиус атома углерода, k — постоянная Больцмана.

Из уравнений (6), (7) с учетом приведенных выше соотношений для безразмерных чисел получим явное соотношение для коэффициента массоотдачи:

$$\beta = \frac{b(2 + B\mu^{0,16})\mu^{-1}}{d}, \quad (8)$$

где

$$b = \frac{kT}{6\pi r_a}, \quad B = 0,6 \frac{(vd)^{0,5} \rho^{0,17}}{b^{0,33}}.$$

Вязкость дисперсной среды находим по формуле [14]

$$\mu = \mu_0 \left(1 + \frac{2w_p}{\left(1 - 1,2(w_p)^{2/3}\right)^2} \right), \quad (9)$$

где μ_0 — вязкость гомогенного расплава, w_p — объемная доля дисперсной среды.

Заметим, что исследованию вязкости наносuspензий посвящено большое количество работ, начиная с классической работы Эйнштейна [15] и Бэтчелора [16] и кончая современными исследованиями, достаточно полно представленными в обзорной статье [17]. Во всех приведенных в обзоре [17] работах коэффициент во втором (линейном) члене для зависимости $\mu(w_p)$ больше 2 (от 2,5 до 7,3), в том числе и в формуле Эйнштейна. Имея в виду, что большинство экспериментальных работ выполнялись на водных либо на этилгликолиевых суспензиях, в настоящей работе выбрана более «мягкая» зависимость (9) для $\mu(w_p)$, поскольку использование других известных аппроксимаций лишь увеличит эффективную вязкость и, следовательно, уменьшит коэффициент массоотдачи, а соответственно и скорость растворения включения. Принятый здесь вариант (9) удовлетворительно описывает зависимость μ от (w_p) в пределах изменения параметра w_p (от 0 до 0,25).

Уравнение (1) с граничными (2), (3) и начальным (4) условиями с учетом соотношений (5)–(9) решалось численно по явной конечно-разностной схеме.

Обсуждение результатов

Численные расчеты проведены для частиц карбида титана TiC радиусом $R = 50$ мкм при различных концентрациях модифицирующих наночастиц. Физические параметры системы расплав титана – частицы карбида титана следующие: $r_a = 1,5410 \cdot 10^{-10}$ м, $\rho = 4,41 \cdot 10^3$ кг/м³, $\mu_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ Па·с, $C_\infty = 0,1$ %, $w_p = 0-0,1$, $v = 0,25-0,5$ м/с, $T = 2273-2773$ К.

На рис. 2–4 приведены зависимости времени растворения τ частицы в расплаве от концентрации наномодифицирующей добавки при различных значениях температуры расплава и скорости его движения. Как видно из рисунков, наномодифицирующие добавки замедляют интенсивность растворения тугоплавкого соединения, что связано с увеличением эффективной вязкости расплава и, соответственно, с уменьшением коэффициента массообмена. Примем, что скорость лазерного луча $v_r = 2$ м/мин, характерный диаметр лазерного пятна $d_r = 2 \cdot 10^{-3}$ м. Тогда характерное время воздействия лазерного

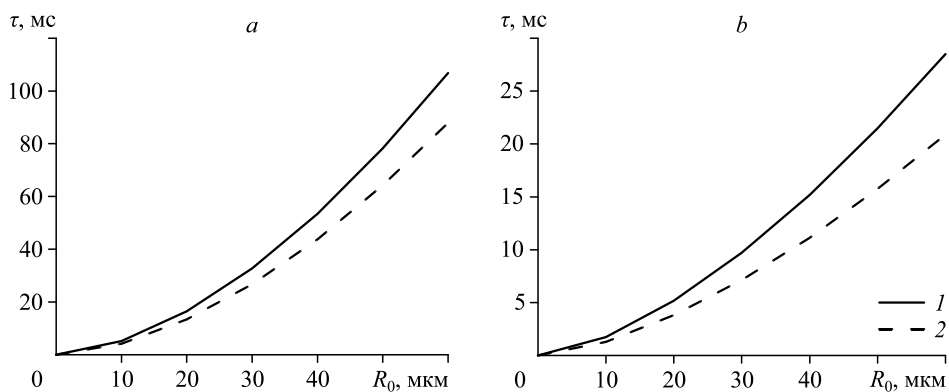


Рис. 2. Зависимость времени τ растворения включений карбида титана от их радиуса R_0 при значениях температуры 2273 К (а) и 2773 К (б).

Доля наномодифицирующей добавки $w_p = 0,01$,
 скорости движения расплава $v = 0,5$ (1), 1,0 (2) м/с.

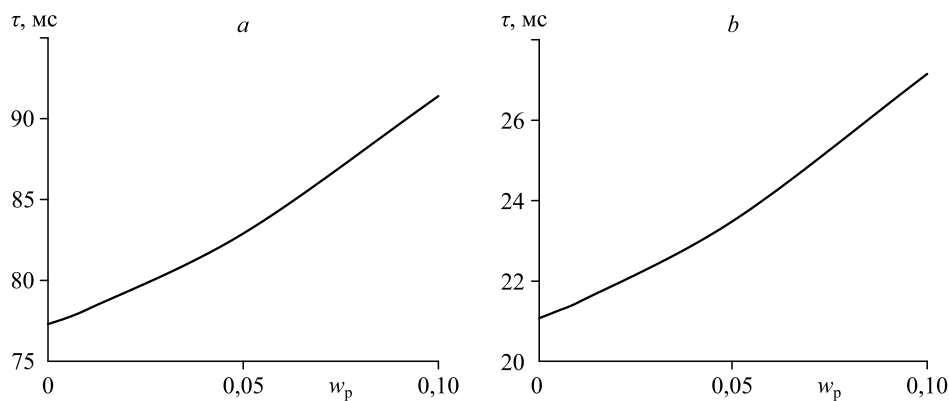


Рис. 3. Зависимость времени τ растворения частицы карбида титана радиусом $R_0 = 50$ мкм в расплаве титана от объемной доли w_p наномодифицирующей добавки при температурах расплава $T = 2273$ (a) и 2773 (b) К. Скорость движения расплава $v = 0,5$ м/с.

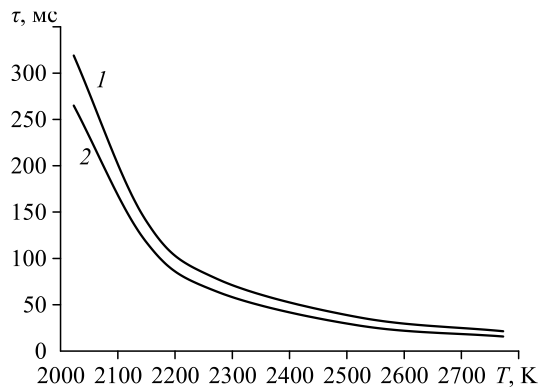


Рис. 4. Зависимость времени τ растворения частицы карбида титана радиусом 50 мкм в расплаве титана от температуры металла при объемной доле наномодифицирующей добавки $w_p = 0,01$ и скорости движения расплава $v = 0,5$ (1) и 1 (2) м/с.

луча $t_r \sim d_r / v_r = 0,06$ с, то есть частица карбида титана находится в расплаве ~ 60 мс. Анализ результатов моделирования (рис. 2–4) показывает, что время τ растворения частицы в рассматриваемых условиях сравнимо (или больше) со временем пребывания включения в расплаве титана и может контролироваться значением концентрации наномодифицирующей добавки и параметрами режима обработки металла (энергией луча, скоростью его перемещения и др.). Следовательно, применение наномодифицирующих добавок при наплавке порошковых покрытий с упрочняющей фазой не только способствует улучшению качества покрытия за счет измельчения структуры металла, но и повышает устойчивость упрочняющей фазы к растворению.

Выводы

Предложен механизм и построена математическая модель процесса растворения упрочняющей фазы (карбида титана) в расплаве титана, содержащем наноразмерные тугоплавкие частицы, позволяющие рассчитать скорость растворения включения в наномодифицированном расплаве.

Определено время полного растворения карбида титана в зависимости от концентрации модифицирующих наночастиц, температуры расплава и начального размера включения в условиях лазерной наплавки.

Предложенная модель позволяет численно определять оптимальные параметры наномодифицирования и режимы наплавки для предотвращения полного растворения упрочняющей фазы.

Список литературы

1. Goia F., de Lima M. Surface hardening of an AISI D6 cold work steel using a fiber laser // J. of ASTM Intern. 2011. Vol. 8, No. 2. P. 315–318.
2. Izdinska Z., Nasher A., Izdinsky K. The structure and properties of composite laser clad coatings with Ni based matrix with WC particles // Materials Engng. 2010. Vol. 17, No. 2. P. 1–5.
3. Wu P., Zhou C.Z., Tang X.N. Microstructural characterization and wear behavior of laser clad nickel-based and tungsten carbide composite coatings // Surface and Coatings Technology. 2003. Vol. 166. P. 84–88.
4. Guo C., Chen J., Zhou J., Zhao J., Wohg L., Yu Y., Zhou H. Effects of WC–Ni content on microstructure and wear resistance of laser cladding Ni-based alloys coating // Surface and Coatings Technology. 2012. Vol. 206. P. 2064–2071.
5. Janicki D. High power direct diode laser cladding of stellite 6+ WC coatings // MTM Virtual J. 2012. No. 7. P. 57–61.
6. Paul C.P., Alemohammad H., Toyserkani E., Khajepour A., Corbin S. Cladding of WC-12 Co on low carbon steel using a pulsed Nd:YAG laser // Mater. Sci. Engng A. 2007. Vol. 464. P. 170–177.
7. Dhakar B.M., Dwivedi D.K., Sharma S.P. Research on remelting a composite coating made of tungsten carbide and an alloy based on rare-earth modified nickel // Surf. Eng. 2012. Vol. 28, Iss. 1. P. 73–80.
8. Радченко М.В., Радченко Т.Б., Смирнов А.Н., Князьков К.В. Плазменно-порошковая наплавка износостойких покрытий системы NI-CR-B-SI-FE/WC, модифицированных наноразмерным Al₂O₃ // Ползуновский альманах. 2015. № 4. С. 62–68.
9. Черепанов А.Н., Оришич А.М., Овчаренко В.Е., Маликов А.Г., Дроздов В.О., Пшеничников А.П. Влияние наномодифицирования на свойства аддитивного лазерного покрытия из композиционного наплавочного порошка // Физика металлов и металловедение. 2019. Т. 120, № 1. С. 107–112.
10. Смитлз К.Дж. Металлы. Справочник. М.: Металлургия, 1980. 447 с.
11. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т.1. / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
12. Loo F.J.J., Bastin G.F. On the diffusion of carbon in titanium carbide // Metallurgy and Materials Transactions A. 1989. Vol. 20, No. 3. P. 403–411.
13. Harriot A.W., Picker D. Phase transfer catalysis. Evaluation of catalysis // J. Am. Chem. Soc. 1975. Vol. 97, Iss. 9. P. 2345–2349.
14. Кургаев Е.Ф. О вязкости суспензий // ДАН СССР. 1960. Т. 132, № 2. С. 392–395.
15. Einstein A. Eine neue Bestimmung der Molekiildimensionen // Annalen der Physik. 1906. Vol. 19. P. 289–306.
16. Batchelor G.K. The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles // J. Fluid Mech. 1977. Vol. 83, pt. 1. P. 97–117.
17. Рудяк В.Я. Современное состояние исследований вязкости наножидкостей // Вестн. НГУ. Серия Физика. 2015. Т. 10, № 1. С. 5–22.

*Статья поступила в редакцию 3 июня 2021 г.,
после доработки — 23 июля 2021 г.,
принята к публикации 30 июля 2021 г.*