

1,2-Бис(3-фенилпиразол-1-ил)-1,2-дихлорэтан (2г) получен аналогично соединению **2а**. Бесцветные кристаллы, т. пл. 217 – 218°C (EtOH). ИК спектр, см⁻¹: 1503, 1460 (Pz), 756 (C-Cl), 3015 (C-H), 1530, 1455 (C=C_{аром.}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 8.40 (5-H), 6.95 (4-H), 7.60 (CH), 7.45, 7.40, 7.92 (Ph).

1,2-Бис(пиразол-1-ил)-1-хлорэтен (смеси E и Z-изомеров) (3а). К раствору 0,239 г (1,04 ммоль) 1,2-бис(пиразол-1-ил)-1,2-дихлорэтана (**2а**) в 0,8 мл. этанола добавляли 0,116 г (2,08 ммоль) гидроксида калия. При добавлении гидроксида калия смесь приобрела желтоватый оттенок. Смесь отстаивали до образования осадка (хлорида калия). Затем исследуемый раствор фильтрованием отделили от осадка. Раствор разбавили водой, происходило помутнение и отчётливо стало заметно образование масляного вещества. Многократно промывали водой с помощью делительной воронки с целью удаления остатков хлорида калия. Оставили еще на 24 ч, засыпав хлоридом кальция для удаления остатков воды. Затем перегнали под вакуумом. Масса 0,108 г. Выход 54 %, маслянистая жидкость. ИК спектр, см⁻¹: 1520,

1440 (Pz), 1682 (C=C), 751 (C-Cl). Данные спектра ЯМР ¹H приведены в таблице 2.

E-1,2-бис(3-метилпиразол-1-ил)-1-хлорэтен (3б) получен аналогично соединению **3а**. Маслянистая жидкость. ИК спектр, см⁻¹: 1538, 1454 (Pz), 759 (C-Cl), 3100 (C-H), 1679 (C=C). Данные спектра ЯМР ¹H приведены в таблице 2.

E-1,2-бис(3-фенилпиразол-1-ил)-2-хлорэтен (3г) получен аналогично соединению **3а**. Бесцветные кристаллы, т.пл. 146-148°C. ИК спектр, см⁻¹: 1502, 1454 (Pz), 755 (C-Cl), 3100 (C-H), 1530, 1409 (C=C_{аром.}), 1681(C=C). Данные спектра ЯМР ¹H.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pettinari, C., Pettinari R. // Coord. Chem. Rev. – 2005. – Т. 249. – С. 663-691.
2. Нуднова Е. А. Синтез и некоторые свойства битопных органических лигандов на основе пиразола: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03. Томск, 2010. 139 с.
3. Катрицкий А. Р. Физические методы в химии гетероциклических соединений. М.: Химия, 1966. С. 533-536.

УДК 621.791.753.5:669.14:001.24

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОБЪЕМЕ И НА ФАЗОВЫХ ГРАНИЦАХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ИНДУКЦИОННОЙ НАПЛАВКЕ

А.В. Ишков, В.В. Иванайский, С.М. Шанчуров, Г.Б. Пищиков

Предложена общая физико-химическая модель и соответствующий ей математический аппарат для описания металлургических процессов, протекающих при образовании биметаллических соединений на основе конструкционных углеродистых низколегированных сталей 65Г и 50ХГА и твердых сплавов ПГ-С27, ПГ-УС25, ПС-14-60, при индукционной наплавке под слоем боратного флюса П-0,66. Заложенные в модель физико-химические процессы приводят к уменьшению содержания легирующих элементов твердого сплава (Si, Mn, Cr) в объеме наплавленного слоя и на фазовых границах. Адекватность модели данным инструментального анализа исследованных образцов, полученных индукционной наплавкой, составила от 5 до 10 %.

Ключевые слова: математическая модель, индукционная наплавка, биметаллическое соединение, физико-химический процесс, легирующий элемент.

ВВЕДЕНИЕ

Состав, а следовательно, и свойства компонентов биметаллического соединения могут существенно отличаться от характери-

стик исходных материалов, что вызвано протеканием разнообразных физико-химических процессов (плавление, испарение, диффузия, окисление, восстановление, образование карбидов и интерметаллидов и др.) с участием как основных, так и легирующих элемен-

тов, при образовании биметалла различными методами [1]. Особенно заметные изменения состава биметалла наблюдаются при его получении в различных сварочных процессах (ручная и автоматическая электродуговая сварка (**Р** и **АЭДС**), электрошлаковая сварка (**ЭШС**) и др.) [2, 3].

Происходит это: во-первых, потому, что при сварке быстро достигаются высокие температуры (1500-2000 °С) при которых инициируется большинство химических реакций между компонентами биметалла, флюса и окружающей среды (Fe, C, Si, Cr, Mn, O₂, CO₂, Al₂O₃, CaO, SiO₂ и др.); во-вторых, осуществляется интенсивное перемешивание материала шва, в 2-4 раза ускоряющее диффузионные процессы; в-третьих, скоростной нагрев электрической дугой в сочетании с высокой теплопроводностью и большим объемом основного металла, способствуют локализации зон высокоэнергетического воздействия, возникновению значительных температурных градиентов в биметалле (до 800-1200 °/мм), кристаллизации новых химических соединений (Fe₃C, Me_nC_m, Fe_nMe_n, Me_nO_m и др.) и их выделению вблизи фазовых границ и в объеме сварного шва; при сварке осуществляются и другие, специфические массообменные процессы [2, 4].

Заметные изменения состава, свойств и структуры основного и наплавляемого металла, а также граничной прослойки основа/твердый сплав (**ТС**), ранее были обнаружены нами и для альтернативного, менее энергетического процесса получения биметалла - индукционной наплавки (**ИН**) [5]. Так, например, на границах и в объеме фаз биметаллических соединений сталь 65Г - ПГ-С27 и 65Г - ПС-14-60, полученных при ИН на частоте 880 кГц в течение 45-90 с, авторами было обнаружено изменение содержания легирующих элементов - марганца в 1,2-1,5 раза, хрома в 0,8-0,9 раза [6]. Знание особенностей протекания физико-химических процессов при получении биметалла необходимо для получения сварных соединений и твердосплавных защитных покрытий с заданным составом и прогнозируемыми свойствами [7]. Однако, их детальное, поэтапное исследование обычными экспериментальными методами затруднено вследствие высокой скорости процесса ИН, трудности измерения температуры образца и компонентов биметалла, наличия постоянного фона процессов шлакования, поэтому представляет интерес разработка математической модели процесса ИН и исследование особенностей описанных процессов на полученном образце.

В последние годы были разработаны математические модели физико-химических процессов для близких к ИН процессов - дуговой сварки под флюсом (**ДСФ**), ЭШС, электрошлаковой наплавки (**ЭШН**) и др. [8].

Создание подобных моделей важно и в теоретическом отношении, так как близость расчетных и опытных данных является определенным указанием на соответствие принятой расчетной схемы физической картины взаимодействия фаз, в том числе и при индукционном методе упрочнения [9]. Математические методы прогнозирования химического состава наплавленного сплава создают условия оптимизации процесса ИН твердого сплава еще на стадии технологической разработки посредством выбора методов, материалов и режимов, которые могут обеспечить максимальную однородность износостойкого покрытия на упрочняемой поверхности изделия [10]. А феноменологическая основа разработанных ранее моделей может дать общие подходы для математической модели ИН.

Цель настоящей работы - разработка математической модели физико-химических процессов, происходящих при получении биметаллических соединений при индукционной наплавке, численное моделирование состава наплавляемого твердого сплава и проверка адекватности полученной модели по результатам инструментального анализа биметалла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования были выбраны биметаллические соединения, получаемые на конструкционных углеродистых низколегированных сталях 65Г и 50ХГА (ГОСТ 14959-79) индукционной наплавкой твердых сплавов ПГ-С27, ПГ-УС-25 и ПС-14-60 (ТУ 48-19-122-74).

Из товарного листового проката стали вырубали заготовки 17×100×5 мм, которые покрывались слоем наплавочной шихты, толщиной 2-3 мм, состоящей из 85 мас. % выбранного твердого сплава и оригинального плавящего боратного флюса для индукционной наплавки П-0,66, состоящего из прокаленной буры, борного ангидрида, силикокальция и сварочного флюса АН-348А, взятых в соотношении, мас. %: 30 - Na₂B₄O₇, 20 - В₂O₃, 10 - CaSi₂ и сварочный флюс - остальное [11].

Нагрев подготовленных образцов осуществляли в петлевом водоохлаждаемом индукторе диаметром 160 мм, выполненном

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОБЪЕМЕ И НА ФАЗОВЫХ ГРАНИЦАХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ИНДУКЦИОННОЙ НАПЛАВКЕ

из тонкостенной медной трубки $\varnothing 20$ мм, подключенном к высокочастотному ламповому генератору ВЧГЗ-160/0,066 ($\omega = 66$ кГц, $I_{ан.} = 10$ А, $I_{сет.} = 2,5$ А, $U_{ан.} = 10-12$ кВ, $Q_0 = 0,5 - 1,0$ кВт, $Q_{вых.} = 160$ кВт).

Настройка контура и геометрия индуктора обеспечивали нагрев исследуемых образцов до температуры 1100-1250 °С в течение 40-60 с с последующей стабилизацией температуры. После выдержки при указанной температуре в течение определенного времени образцы вынимались из индуктора и остывали и кристаллизовались свободно.

Численное моделирование физико-химических процессов при ИН на основе полученных в работе уравнений выполняли на ЭВМ в специализированной среде MathCad v. 11.0 [12].

Состав покрытий устанавливали с помощью микрорентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФА) - растровый электронный микроскоп Philips SEM 515, микроанализатор EDAX ECON IV - оборудование Томского регионального материаловедческого ЦКП (СФТИ НИ ТГУ, г. Томск), и эмиссионного спектрального анализа (ЭСА) - анализатор сталей Foundry Master UV - оборудование ЦЗЛ ОАО «Алтайвагон» (г. Новоалтайск).

Площадь контакта металлов и металла со шлаком (для основного металла это стадия 3 а ванны ТС - стадия 4) рассчитывали по методике из работы [13], где также приведены примеры обсчета свариваемых образцов, фотографий макрошлифов и режимов наплавки. Коэффициенты ликвации для выбранных легирующих элементов (Si, Mn, Cr) - x и $x_{ок}$ принимали равными 1,0 а толщину окисной пленки на зернах твердого сплава - $\delta_{окз} = 1 * 10^{-2}$ мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании общих положений изложенных ранее в работах [14-16] и учитывая обнаруженную ранее стадийность теплового процесса ИН [17], сначала нами была разработана физико-химическая модель (феноменологическая основа) индукционной наплавки ТС, которая учитывает следующие факторы: - одновременное протекание реакций между всеми интересующими элементами и их взаимные влияния на границах поверхность основного металла-шлак, зерна ТС-шлак; - взаимодействие зерен ТС и флюса или зерен ТС и шлака в процессе возникновения расплавленных участков на поверхности упрочняемого металла (I - стадия ИН); - образование расплавленных участков ТС и рас-

плавленного шлака на упрочняемой поверхности (II - стадия ИН); - формирование однородного расплавленного слоя на упрочняемой поверхности из расплава ТС и шлака с частичным подплавлением основного металла (III - стадия ИН).

В модели был использован ряд упрощающих допущений, а именно:

1. химический состав ТС и шлака на каждой стадии в данный момент одинаков (идеальное смешание) [18];
2. поверхность взаимодействия ТС со шлаком на каждой стадии в кинетическом отношении однородна и может быть описана некоторыми средними во времени площадью и константой равновесия [9];
3. влиянием газовой фазы в соответствии с данными [19] в первом приближении можно пренебречь.

Разработанная нами блок-схема взаимодействия фаз при индукционной наплавке приведена на рисунке 1.

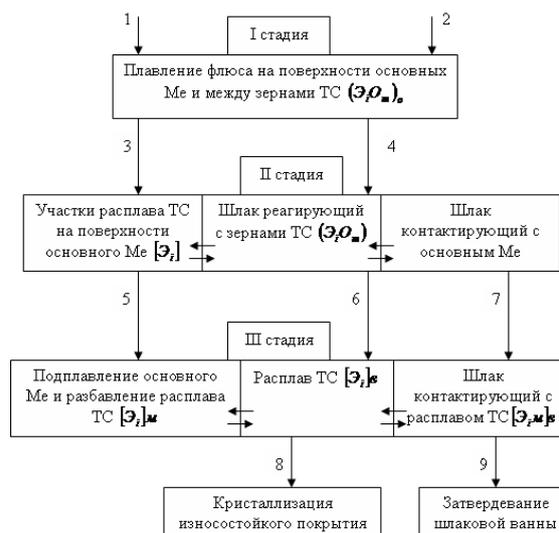


Рисунок 1. Блок-схема взаимодействия фаз при индукционной наплавке: 1,2 - наплавление флюса на поверхности основного металла (Ме) и между зернами твердого сплава (ТС); 3 - участки расплавления ТС на поверхности основного Ме; 4,7 - шлак реагирующий с зернами ТС и с основным Ме; 5 - подплавление основного Ме и разбавление им ТС; 6 - расплав ТС; 7 - шлак контактирующий с расплавом ТС; 8 - кристаллизация износостойкого покрытия, 9 - затвердевание шлаковой ванны.

Тогда материальный баланс [мг/с] для любого рассматриваемого элемента (Э) в расплаве ТС (металлической ванне) согласно приведенной на рис. 1 схеме, с учетом уравнений кинетики химических реакций в потоке (в относительных безразмерных единицах) [20], может быть описан следующим образом:

$$\frac{G_{Mej}}{100} * \frac{d[\mathcal{E}]_j}{d\tau} = v_{mj} \frac{[\mathcal{E}]_{j-1}}{100} - J_j S_j M - v_{mj} \frac{[\mathcal{E}]_j}{100} \quad (1)$$

$$\frac{G_{Me4}}{100} * \frac{d[\mathcal{E}]_4}{d\tau} = v_{m1} \frac{[\mathcal{E}]_1}{100} + v_{m1} \frac{[\mathcal{E}]_2}{100} + v_{m1} \frac{[\mathcal{E}]_3}{100} - J_4 S_4 M - v_{m4} \frac{[\mathcal{E}]_{шв}}{100} \quad (2)$$

где: G_{Mej} - масса жидкого металла на j , кг; τ - время сварки, с; $[\mathcal{E}]_j$ - масса содержание i -го элемента в металле на %; v_{Mj} - скорость плавления (v_{Mj} - кристаллизация) металла на стадии; J_j - скорость хода элемента в шлак на стадии j , т. е. химической реакции, моль $\mathcal{E}_i / (M^2 * c)$; S - площадь реакционной поверхности на стадии III; M - молекулярная масса элемента; $[\mathcal{E}]_{шв}$ - массовое содержание i -го элемента в металле шва.

Левая часть уравнения (1) описывает изменения содержания i -го элемента на стадии j , первый член правой части скорость поступления элемента (с расплавлялся металлом) в жидкий металл на данной стадии, второй - скорость перехода элемента металла в шлак вследствие химических реакций, третий - скорость ухода элемента (на стадиях I, II) либо с потоком стекающего с оплавляемых кромок металла (на стадии III).

Скорость изменения содержания элемента в металлической ванне - уравнение (2) - связана с поступлением элемента в ванну с порциями основного металла, а также убылью из него, вследствие химических реакций и кристаллизации шва.

В квазистационарном режиме левой частью уравнений (1) и (2) можно пренебречь, что существенно ускоряет расчеты. Анализ нестационарного процесса показал [8], что ее следует учитывать лишь применительно к металлической ванне из-за больших значений G_{Me} в начале процесса.

Материальный баланс того же элемента \mathcal{E}_i в шлаке в форме оксида $\mathcal{E}_i n O_m$ (мг/с) выражен уравнением:

$$\frac{G_{шв}}{100} * \frac{(\mathcal{E}_i n O_m)}{d\tau} = \sum_{j=1}^4 J_j S_j \frac{M_{ок}}{nM} + v_{ок1} - v_r - v_k \quad (3)$$

где: $G_{шв}$ - масса шлака, кг; $(\mathcal{E}_i n O_m)$ - массовое содержание данного оксида в шлаке, %; $M_{ок}$ - молекулярная масса оксида $\mathcal{E}_i n O_m$.

Первое слагаемое (сумма) в правой части уравнения (3) выражает скорость поступления элемента в шлак из металла вследствие химических реакций на перечисленных выше четырех стадиях, слагаемые $v_{окj}$ - ско-

рости поступления i -го элемента с зерен ТС и поверхности изделия при растворении окисных пленок. Значение $v_{окj}$ легко рассчитываются по составу окисных пленок ($\mathcal{E}_i n O_m$), их плотности $\rho_{окj}$, сечению $S_{окj}$ и линейной скорости плавления металла $v_{нпj}$, а именно:

$$v_{окj} = v_{нпj} S_{окj} \rho_{окj} (\mathcal{E}_i n O_m)_{окj} / 100.$$

Скорость ухода оксида в шлаковую корку определяется уравнением:

$v_k = v_{св} S_k \rho_k (\mathcal{E}_i n O_m)_k / 100$, где $v_{св}$ - скорость наплавки, м/с; а S_k , ρ_k - площадь сечения и плотность шлаковой корки, соответственно.

Потери элементов на реакции с газом можно оценить с помощью выражения $v_r = J_r [\rho_{O_2}, (\mathcal{E}_i)] S_r$, где S_r - площадь поверхности газ - шлак, м²; $J_r [\rho_{O_2}, (\mathcal{E}_i)]$ - скорость взаимодействия с газом элемента \mathcal{E}_i , зависящая от состава шлака и газа, кг $\mathcal{E}_i n O_m / (с * м^2)$.

Состав металлической и шлаковой ванн (%) связан с составами шва и шлаковой корки через известные коэффициенты ликвации x и $x_{ок}$:

$$\frac{[\mathcal{E}]_{шв}}{[\mathcal{E}]_4} = x; \frac{(\mathcal{E}_i n O_m)_к}{(\mathcal{E}_i n O_m)} = x_{ок} \quad (4)$$

Из уравнения (1), пренебрегая нестационарностью, находим выражения для расчета концентрации i -го элемента на стадиях 3 и 4 (рис. 1) - начала и образования ванны:

$$[\mathcal{E}]_j = [\mathcal{E}]_{j-1} - \frac{J_j S_j M * 100}{v_{mj}} \quad (5)$$

Для численного определения изменения концентрации $[\mathcal{E}]$ любого элемента в металлической ванне и оксида $\mathcal{E}_i n O_m$ в шлаковой ванне разобьем время наплавки τ_n на 100-200 таких достаточно малых отрезков времени $\Delta\tau$, в течение которых скорости химических реакций можно считать постоянными. Тогда для промежутка времени от $k\Delta\tau$ до $(k+1)\Delta\tau$ изменения концентраций элементов в металле и их оксидов в шлаке, согласно уравнениям (2)-(4), будут равны:

$$\Delta[\mathcal{E}]_4^{k+1,k} = \left\{ \begin{aligned} & \left(\sum_{j=1}^3 v_{mj} [\mathcal{E}]_j + v_{н.м} [\mathcal{E}]_{н.м} - \right) \frac{\Delta\tau}{G_{Me4}} \\ & [\mathcal{E}]_4^{k+1} = [\mathcal{E}]_4^k + \Delta[\mathcal{E}]_4^{k+1,k} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$$\Delta(\mathcal{E}_i n O_m)^{k+1,k} = \left\{ \begin{aligned} & \left[\sum_{j=1}^4 J_j S_j \frac{M_{ок}}{nM} + \right. \\ & \left. \sum_{j=1}^3 v_{окj} + v_{н.ш} - v_r - \frac{(\mathcal{E}_i n O_m)^k}{100} \right] \frac{100\Delta\tau}{G_{шв}} \\ & (\mathcal{E}_i n O_m)^{k+1} = (\mathcal{E}_i n O_m)^k + \Delta(\mathcal{E}_i n O_m)^{k+1,k} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОБЪЕМЕ И НА ФАЗОВЫХ ГРАНИЦАХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ИНДУКЦИОННОЙ НАПЛАВКЕ

Выбор шага интегрирования во времени Δt может проводиться и автоматически, из условия заданной максимальной величины изменения состава металла и шлака, например 1 %. Отметим, что уравнение (5) позволяет определить $[\mathcal{E}_i]^k$ для любого промежутка времени k если известно значение J_j^k .

Расчет состава материала шва проводится последовательно: вначале для первого промежутка времени, когда составы фаз известны, по уравнению (5) находим составы металла после взаимодействия на стадиях 1, 2, 3, а затем, с помощью выражения (6), - на стадии ванны к моменту времени $(k+1)\Delta t$. Содержание элемента в шве определяем по уравнению (4). Если влияние нестационарности несущественно и для металлической ванны, то из выражений (2) и (4) имеем

$$[\mathcal{E}_i]_k = \frac{1}{v_{n4}x} \left(\sum_{j=1}^4 v_{mj} [\mathcal{E}_i]_{j-1} + v_{n,m} [\mathcal{E}_i]_{n,m} - J_4^k S_4 M * 100 \right) \quad (8)$$

В этом случае состав металла шва изменяются во времени лишь в результате изменения состава шлака, что отражается на значениях J_j , (о чем сказано ниже), а также вследствие варьирования скорости подачи легирующих добавок в ванну $v_{n,m}$. [21]

Для отыскания скоростей реакций J_j используем методику, впервые приведенную в работе [22] и использованную авторами для анализа химических процессов при ЭШС [15] и ДСФ [14]. Поскольку она подробно изложена в упомянутых работах, здесь мы ограничимся только сведениями, необходимыми для осуществления численного моделирования и анализа его результатов.

Согласно этой методике, взаимное влияние одновременно протекающих реакций, отражается их описанием с использованием одного и того же общего реагента, например оксида железа (II) - FeO:

$$\frac{n}{m} [\mathcal{E}_i] + (FeO) = [Fe] + \frac{1}{m} (\mathcal{E}_i n O_m) \quad (9)$$

Тогда, скорость этих реакций, например при $n = 1$ (для оксидов легирующих элементов типа MnO, SiO₂, TiO₂ и пр.), будет описываться следующим уравнением:

$$J_j = \frac{(K_j X_j)^m [\mathcal{E}_i]_{j-1} - (\mathcal{E}_i n O_m)}{\frac{(K_j X_j)^{m\alpha_i}}{K_j^0} + \frac{(K_j X_j)^m M * 100}{\beta_j \rho_{Me} \sqrt{D_j}} + \frac{M_{ок} * 100}{\beta_j \rho_{ш} \sqrt{D_{ок}}} + \frac{(K_j X_j)^m M * 100 S_j}{v_{mj}}} \quad (10)$$

А в случае, когда $n = 2$ (для оксидов типа Cr₂O₃, Al₂O₃, V₂O₅, P₂O₅ и пр.):

$$J_j = \frac{K_j^m (a_{ij} + c_{ij}) [\mathcal{E}_i]_{j-1} - \frac{b_{ij} + d_{ij}}{2 X_j^m}}{K_j^m (a_{ij} + c_{ij})^2} * \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\left\{ K_j^m [\mathcal{E}_i]_{j-1}^2 - \frac{(\mathcal{E}_i n O_m)_{j-1}}{X_j^m} \right\} * K_j^m (a_{ij} + c_{ij})}{\left\{ K_j^m (a_{ij} + c_{ij}) [\mathcal{E}_i]_{j-1} - \frac{b_{ij} + d_{ij}}{2 X_j^m} \right\}^2}} \right) \quad (11)$$

где X_j - концентрация закиси железа у поверхности раздела металл-шлак на стадии j ; $K_j = \frac{(\mathcal{E}_i n O_m)^{1/m}}{(FeO)^{n/m}}$ - равновесное соотношение концентрации элементов и оксидов для реакции (9); β_j - константа конвекции, $c^{-1/2}$; D_j и $D_{ок}$ - коэффициенты диффузии, м²/с; K_j^0 и α_i - опытные константы, описывающие разряд иона \mathcal{E}_i^{2m+} ; ρ_{Me} и ρ_m - плотность металла и шлака, кг/м³.

Выражение (10) содержит одну неизвестную величину X_j , которая может быть найдена из уравнения материального баланса, например с учетом электролитических эффектов или иным аналогичным способом, а влияние всех внешних факторов на скорость каждой реакции здесь учитывается соответствующим изменением X_j при решении уравнений (10-11) - перебором.

Также надо иметь в виду, что при значительном изменении составов металла и шлака в объеме и на границе их раздела следует учитывать изменения величин K_j в уравнении (10, 11) связанные с изменением коэффициентов активностей. Этот учет легко осуществляется в каждом цикле расчетов, если известны зависимости коэффициентов активностей от состава металла и шлака.

В результате химических реакций и воздействия других факторов (рис.1.) масса

шлака изменяется во времени. Это изменение можно учесть с помощью уравнения

$$G_{ш}^{k+1} = G_{ш}^k + \sum_{i=1}^i \sum_{j=1}^4 J_j^k \left(M - \frac{m}{n} M_{Fe} \right) S_j \Delta \tau + \quad (12)$$

$$\sum_{j=1}^3 \nu_{n,j} S_{окj} \rho_{окj} \Delta \tau + \nu_{подс} \Delta \tau - \nu_{св} S_{к} \rho_{к} \Delta \tau - \sum_{i=1}^i \nu_{г} \Delta \tau$$

Двойная сумма в правой части уравнения (12) описывает прибыль массы шлака за промежуток времени $\Delta \tau$ за счет реакций (9) со всеми элементами на всех четырех стадиях, остальные слагаемые - последовательно изменение массы шлака при растворении окисных пленок, образовании шлаковой корки, уходе элементов в газовую фазу.

Если в процессе индукционной наплавки масса шлака поддерживается постоянной, то уравнение (16) позволяет рассчитывать необходимую скорость подсыпки флюса - $\nu_{подс}$.

Для этого достаточно принять $G_{ш}^{k+1} = G_{ш}^k$.

Полученная система уравнений (1-8), (10), (11), (12) представляет собой общую математическую модель ИН, позволяющую прогнозировать химический состав металла и шлака.

Входными параметрами этой модели являются: - составы основного металла, наплавляемого металла, флюса; - скорости их плавления; - площади поверхностей взаимодействия (фазовых границ); - толщина и состав окисных (шлаковых) пленок; - коэффициенты ликвации и др.

Кроме того, для расчета скоростей реакций необходима информация о таких физико-химических параметрах как, константы равновесия, коэффициенты диффузии и активности и пр. [21].

Выходными параметрами модели являются: - состав металла на всех стадиях процесса индукционной наплавки; - состав компонентов биметаллического соединения; - состав металла шва; - состав и масса флюса; - скорости металлургических реакций.

Разработанная нами математическая модель была реализована в виде типового файла-проекта в среде MathCad, на котором отработывались различные варианты выбора шага интегрирования процесса ИН по времени, подбор величин X_j , изменение масс поступающего при плавлении флюса, шлаковой корки, убыль металла на реакцию с газом (O_2) и пр. [12]. Исходное содержание легирующих элементов для расчета было взято по паспортному составу использованных ТС [23].

После проведения расчетов, полученные результаты содержания i -го элемента

сравнивались с результатами РФА и атомно-эмиссионного анализа материала ТС у полученных экспериментальных образцов для проверки адекватности модели.

Сопоставление результатов, полученных при математическом моделировании, с результатами определения состава ТС, полученных физико-химическими методами анализа, на примере биметаллического соединения 65Г-ТС, приведено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание химических элементов в исходной шихте и наплавленном твердом сплаве

Материал	Химический состав, %									
	в шихте					в наплавленном слое*				
	C	Si	Mn	Cr	P	C	Si	Mn	Cr	P
ПГ-С27	3,8	1,9	1,3	25,7	-	<u>3,1</u> 3,5	<u>1,5</u> 1,9	<u>0,9</u> 1,2	<u>24,7</u> 26,1	-
ПГ-УС 25	4,1	2,5	1,8	35,7	-	<u>3,5</u> 3,8	<u>2,1</u> 2,4	<u>1,5</u> 1,7	<u>34,2</u> 35,1	-
ПС-14-60	5,3	2,5	1,0	36,1	0,2 5	<u>4,5</u> 5,0	<u>2,1</u> 2,6	<u>0,8</u> 1,2	<u>34,2</u> 35,7	1

* Данные, полученные расчетным методом, приведены в знаменателе.

Как следует из табл. 1, при получении биметаллического соединения методом ИН наблюдается закономерное уменьшение содержания легирующих элементов (Si, Mn, Cr) и углерода в наплавленном слое ТС по сравнению с его исходным составом, рассчитанное как с помощью предложенной модели, так и на основе результатов физико-химического анализа.

Потери элементов вызваны протеканием как физико-химических процессов при ИН [24], так и их химическими реакциями с компонентами флюса, кислородом воздуха и потери части расплавленного металла в шлаке при его быстром остывании. Однако во всех случаях унос легирующих металлов незначителен и не способен вызвать существенное изменение свойств ТС и металла основы в образующемся биметаллическом соединении. Экспериментально обнаруженное 4-х кратное увеличение содержания фосфора в слое ТС ПС-14-60 возможно объясняется образованием фосфидов с активными элементами, входящими в эту механическую смесь (Si, Ni, Cu), при ее плавлении, остывании, гомогенизации и их концентрировании в переходном слое [25].

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОБЪЕМЕ И НА ФАЗОВЫХ ГРАНИЦАХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ИНДУКЦИОННОЙ НАПЛАВКЕ

Таким образом, разработанная математическая модель физико-химических процессов, происходящих в объеме и на фазовых границах биметаллического соединения, образующегося при индукционной наплавке, позволяет достоверно прогнозировать химический состав наплавленного слоя, а ошибка расчета содержания основных легирующих элементов с ее помощью не превышает 5-10 %.

ВЫВОДЫ

1. Полученные в работе результаты физико-химического анализа и численного эксперимента подтвердили факт изменения состава ТС в биметалле, полученном в процессе ИН. Изменение содержания легирующих элементов в ТС вызвано протеканием физико-химических процессов плавления, испарения, шлакования, рафинирования, ликвации, карбидизации, фосфидирования и др.
2. В целом расчетный состав ТС после ИН удовлетворительный, хорошо согласуется с опытным и находится в пределах точности использованных инструментальных методов анализа. Это свидетельствует о возможности применения как описанной феноменологической, так и математической модели, для количественного анализа металлургических процессов при индукционной наплавке.
3. Дальнейшее улучшение адекватности предложенной модели реальному процессу ИН может быть достигнуто путем как экспериментального уточнения термодинамических и кинетических констант модели, так и их зависимостей от режимов наплавки и составов наплавочных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-08-98016-р_сибирь_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Столяров В.И., Родионова И.Г., Быков А.А. // *Металлы Евразии*. -1998. -№ 3. -С. 86-89.
2. *Теория сварочных процессов: учебник*. / Под ред. В.М. Неровного. -М.: Изд-во МГТУ, 2007.
3. Голованенко С.А. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. -1969. -№ 2. -С. 32-35.
4. Бялик Г.А., Цивирко Э.И., Гонтаренко В.И., и др. // *Автоматическая сварка*. -1990. -№ 8. -С.36-40.
5. Ткачев В.Н., Фиштейн Б.М., Казинцев Н.В., Алдырев Д.А. *Индукционная наплавка твердых сплавов*. -М.: Машиностроение, 1970.
6. Иванайский В.В., Кривочуров Н.Т., Желтунов М.Г., Коваль А.В. // *Технология машиностроения*. -2009. -№ 5. -С. 22-23.

7. Кристаль М.М. *Двухслойные металлы в химическом машиностроении*. / В сб. трудов института НИИхиммаш. -М.: Изд-во НИИхиммаш, 1983. -С. 9.
8. Бороненков В.Н., Зиниград М.И., Леонтьев Л.И., Пастухов Э.А., Шалимов М.П., Шанчуроров С.М. *Моделирование структуры, свойств и процессов межфазного взаимодействия в системе металл-оксидный расплав-газ*. / Под ред. акад. Л.И. Леонтьева. -Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2010.
9. Саламатов А.М., Бороненков В.Н. *Термодинамический расчет и экспериментальное исследование составов многокомпонентных металлов и шлака для дуговой сварки под флюсом*. / Уральск. Политехн. ин-т. -Свердловск, 1982. -32 с. -Рукопись деп. в Черметинформации, № 1592.
10. Иванайский В.В. *Физико-химические и технологические основы управления структурой и свойствами защитного износостойкого покрытия на рабочих органах сельхозтехники*. -Барнаул: Изд-во АГАУ, 2010.
11. Ишков А.В., Иванайский В.В., Кривочуров Н.Т. и др. // *Ползуновский вестник*. -2010. -№ 3. -С. 124-146.
12. Дьяконов В. П. *MathCad v. 11/12/13 в математике: справочник*. -М.: Телеком, 2007.
13. *Взаимодействие расплавленного металла с газом и шлаком: учебное пособие*. -Свердловск: Изд-во УПИ, 1975.
14. Бороненков В.Н., Салманов А.М. // *Автоматическая сварка*. -1984. -№ 7. -С. 19-23.
15. Бороненков В.Н., Шанчуров С.М. // *Автоматическая сварка*. -1985, № 6, -С. 22-27.
16. Бороненков В.Н., Салманов А.М. // *Автоматическая сварка*. -1985. -№ 8. -С. 19-24.
17. Резинов В.Г., Иванайский В.В., Дмитриев С.Ф., Ишков А.В. // *Известия АГУ. Сер.: математика, информатика, физика*. -2010. -№1/2. -С. 89-93.
18. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. *Термохимия сталеплавильных процессов*. -М.: Металлургия, 1967.
19. Подгаецкий В.В. *Неметаллические включения в сварных швах*. -М.: Машгиз. 1982.
20. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. *Кинетика химических реакций*. -М.: Изд-во МГУ, 1995.
21. Кох Б.А. // *Автоматическая сварка*. -1961. -№ 8. -С. 20-25.
22. Кох Б.А. // *Тр. Ленинград. Кораблестроит. ин-та*, -1976. -вып. 108. -С. 67-69.
23. *Конструкционные материалы*. / Под ред. Б.Н. Арзамасова. -М.: Машиностроение, 1990.
24. Суровцев А.П. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. -1972. -№10. - С. 14-16.
25. Павлов И.В., Антонец Д.П., Готальский Ю.Н. // *Автоматическая сварка*. -1980. - № 7. - С.9-12.