МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE

Оригинальная статья / Original article

УДК 621.762.03 https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-8-19



Кинетика и механизм жидкофазного взаимодействия карбидосталей со стальной основой

В. К. Нарва¹, Ж. В. Еремеева^{1,2 ⊠}, В. В. Гомжин², Н. И. Волгина²

- ¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» Ленинский проспект, д. 4, г. Москва 119049, Российская Федерация
- ² Московский политехнический университет ул. Большая Семёновская, д. 38, г. Москва 107023, Российская Федерация

Резюме

Цель. Разработать математическую модель взаимодействия покрытия из карбидостали со стальной основой в условиях образования жидкой фазы.

Методы. Среднее значение величины переходной зоны экспериментально определялось на приборе ПМТ-3. Величину переходной зоны в слое карбидостали определяли на рентгеновском микроанализаторе "MAP-2".

Результаты. Разработана математическая модель взаимодействия покрытия из карбидостали со стальной основой в условиях образования жидкой фазы. Установлено, что распределение углерода в переходной зоне слоя карбидостали (δ_L) и стальной основы (δ_S) описывается экспоненциальной зависимостью, а приведенная методика позволяет с высокой точностью спрогнозировать величину переходной зоны, что подтверждает следствие теории о том, что при нанесении слоя на основу с меньшим содержанием углерода ширина переходной зоны будет больше, а скорость плавления основы меньше. Установлена высокая прочность сцепления покрытий с основой после вакуумного спекания (для карбидостали состава 10% TiC, ост. сталь X6B3M – 131 МПа; для карбидостали состава 40% TiC, ост. сталь X6B3M – 131 МПа; для карбидостали состава 40% TiC, ост. сталь Х6В3M – 131 мПа; для карбидостали состава 40% TiC, ост. сталь Х6В3М – 131 мПа; для карбидостали состава 40% TiC, ост. сталь Х6В3М – 131 мПа; для карбидостали состава 40% TiC, ост. сталь Х6В3М – 131 мПа; для карбидостали состава 40% TiC, ост. сталь Х6В3М – 131 мПа; для карбидостали состава 40% TiC, ост. сталь Х6В3М – 131 мПа; для карбидостали состава 40% TiC, ост. сталь Х12М – 220 мПа), что в совокупности с их высокими физико-механическими свойствами позволяет рекомендовать метод плазменного напыления покрытий из карбидосталей для восстановления изношенных поверхностей деталей и инструмента различного назначения.

Заключение. Разработанная математическая модель позволяет рассчитать величину промежуточного слоя, а также коэффициенты диффузии углерода в жидкой фазе и в стальной основе.

Ключевые слова: нанесение покрытий; карбидостали; износостойкость; плазменное нанесение покрытий; порошковые смеси.

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

© Нарва В. К., Еремеева Ж. В., Гомжин В. В., Волгина Н. И., 2023

[™] e-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru

Для цитирования: Кинетика и механизм жидкофазного взаимодействия карбидосталей со стальной основой / В. К. Нарва, Ж. В. Еремеева, В. В. Гомжин, Н. И. Волгина // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 4. С. 8–19. https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-4-8-19

Поступила в редакцию 21.08.2023

Подписана в печать 29.09.2023

Опубликована 25.12.2023

Kinetics and Mechanism of Liquid-Phase Interaction of Carbide Steels with a Steel Base

Valentina K. Narva¹, Zhanna V. Eremeeva^{1,2 ⋈}, Vladimir V. Gomzhin², Natalia I. Volgina²

- ¹ National Research Technological University MISiS
- 4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation
- Moscow Polytechnic University
 38 Bolshaya Semyonovskaya Str., Moscow 107023, Russian Federation
- [™] e-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru

Abstract

Resume. To develop a mathematical model of the interaction of a carbide steel coating with a steel base under conditions of the formation of a liquid phase.

Methods. The average value of the transition zone was experimentally determined using a PMT-3 device. The size of the transition zone in the carbide steel layer was determined using a MAR-2 X-ray microanalyzer.

Results. A mathematical model of the interaction of a carbide steel coating with a steel base under conditions of liquid phase formation has been developed. It is established that the distribution of carbon in the transition zone of the carbide steel layer (δ L) and the steel base (δ S) is described by an exponential dependence, and the above technique allows to predict the size of the transition zone with high accuracy, which confirms the corollary of the theory that when applying a layer on a base with a lower carbon content, the width of the transition zone will be greater, and the speed of the melting of the base is less. properties of coatings made of carbide steels of various compositions. High adhesion strength of coatings to the substrate after vacuum sintering has been established (for carbide steel of 10% TiC, steel Cr6V3Mo - 116 MPa; for carbide steel of 40% TiC, steel Cr6V3Mo - 131 MPa; for carbide steel of 40% TiC, steel Cr12Mo - 220 MPa), which in combination with their high physical-mechanical properties allow us to recommend the method of plasma spraying of coatings made of carbide steels for the restoration of worn surfaces of parts and tools for various purposes.

Conclusion. The developed mathematical model makes it possible to calculate the size of the intermediate layer, as well as the diffusion coefficients of carbon in the liquid phase and in the steel base.

Keywords: coating; carbide steels; wear resistance; plasma coating; powder mixtures.

Conflict of interest: The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Narva V. K., Eremeeva Z. V., Gomzhin V. V., Volgina N. I. Kinetics and Mechanism of Liquid-Phase Interaction of Carbide Steels with a Steel Base. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta*. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2023; 13(4): 8–19. (In Russ.) https://doi.org/10.21869/ 2223-1528-2023-13-4-8-19

Received 21.08.2023

Accepted 29.09.2023

Published 25.12.2023

Введение

Процесс напыления представляет собой способ нанесения покрытия на поверхность деталей и инструмента с помощью высокотемпературной скоростной струи, содержащей частицы порошка или капли расплавленного металла, осаждающихся на основном материале при ударном столкновении с его поверхностью [1–3].

Процессы напыления, благодаря преимуществам технологического процесса, таким как возможность нанесения различных покрытий на изделия, изготовленные практически из любого материала, отсутствие ограничений по размеру обрабатываемых изделий, возможность нанесения достаточно толстых покрытий (до нескольких миллиметров), относительная простота конструкции оборудования, сравнительно небольшие термические и остаточные напряжения, простота и технологичность операции напыления, высокая производительность и дешевизна - заняли особое место в ряду современных способов поверхностной обработки материалов [4-7].

В настоящей работе исследован процесс плазменного напыления покрытий из карбидосталей на основу из углеродистой стали 45, поскольку этот способ наиболее перспективен и доступен.

Материалы и методы

Для изучения кинетики и механизма жидкофазного взаимодействия карбидосталей со стальной основой использовали карбидосталь, содержащую 40% TiC и 60% сталь X12M, напыленную на сталь 45.

Процесс взаимодействия пористого слоя с основой в процессе его спекания можно представить следующим образом. По мере нагрева образца со сформированным на его поверхности слоем карбидо-

стали до температуры жидкофазного спекания (1360°С) в слое появляется жидкая фаза, существующая до окончания изотермической выдержки. Схожие процессы были рассмотрены в работах [8–10]. Количество жидкой фазы колеблется в пределах 35% и является вполне достаточным для омывания поверхности стальной основы и определяющей тепло- и массообмен. Поскольку в жидкой фазе слоя содержание углерода составляет 1,6%, появляется поток углерода из слоя в основу. В таком случае оплавление стали определяют три процесса:

- 1) диффузионный перенос массы углерода через пограничный слой из расплава к поверхности раздела фаз;
- 2) насыщение углеродом поверхностного слоя основы, как результат различия потоков углерода, подводимого из слоя и отводимого внутрь основы;
- 3) теплообмен между жидкой фазой и твердой сталью.

В условиях незначительных скоростей обтекания жидким металлом поверхности основы (естественная конвекция) механизм, вызывающий тепловой поток и регулирующий скорость плавления, можно представить следующим образом.

Массопоток углерода, идущий через пограничный слой, насыщает некоторый поверхностный слой основы до C_3 , превышающий значение C_2 (концентрации соответствующей T_2 согласно линии ликвидус фазовой диаграммы Fe-C). Этой концентрации C_3 будет соответствовать некоторая температура T_3 , при которой и происходит переход из твердой фазы в жидкую. Если $C_3 > C_2$, то, очевидно, $T_3 < T_3$. В противном случае тепловой поток был бы равен нулю, возникающая разность температур δT , при постоянных условиях обтекания, и будет наряду с коэффициентом теплоотдачи определять тепловой поток и скорость плавления основы.

Если между C_3 и T_3 существует однозначная связь, то в условиях постоянной скорости обтекания жидкой фазой поверхности основы δT и скорость диффузионного плавления будут существенно зависеть от C_3 , а сама эта концентрация, очевидно, должна определяться соотношением двух массопотоков углерода: потока, подводимого через концентрационный пограничный слой к поверхности раздела фаз – внешнего диффузионного потока, и потока, отводимого внутрь твердой фазы – внутреннего диффузионного потока.

Так, увеличение концентрации углерода в расплаве приведет к увеличению градиента концентраций в диффузионном пограничном слое, что, в свою очередь, увеличит внешний диффузионный поток, а следовательно, и C_3 , т. е. уменьшит температуру T_3 и увеличит δT . Напротив, увеличение скорости внутренней диффузии уменьшит C_3 , δT и скорость плавления.

Считая, что стационарное состояние и в жидкой, и в твердой фазах, т. е. концентрация у поверхности плавящегося образца остается постоянной, можно составить баланс вещества в слое.

Для осуществления анализа растворения стали рассмотрим стационарный процесс растворения плоской стальной пластины. Распределение концентрации углерода как в твердой стали, так и в пограничном слое жидкости в этом случае неизменны во времени. Обозначая δ_L и δ_s соответственно толщины диффузионного пограничного слоя в жидкости и поверхностного слоя в твердом теле, выделим контрольный объем, ограниченный плоскостями с координатами соответственно АиБ.

При продвижении фронта растворения на dє из контрольного объема через единицу поверхности границы А уходит $-d\varepsilon C_L$ углерода, а через границу Б приходит количество углерода, равное $-d\varepsilon Cg$, где C_L – концентрация углерода в жидкости, кг/м 3 ; C_S — начальная концентрация углерода в твердой стали, кг/м 3 ; $C_{пр}$ – концентрация углерода на границе фаз, $\kappa \Gamma/M^3$.

Так как $C_L > C_S$, то имеет место разность потоков углерода

$$-d\varepsilon(C_L - C_S). \tag{1}$$

Учитывая, что количество углерода в контрольном объеме остается постоянным, эта разность должна восполняться диффузионным потоком углерода от жидкости, который можно выразить

$$\beta(C_L - C_{\text{inp}})dt. \tag{2}$$

Приравнивая (1) и (2), получаем выражение для коэффициента массоотдачи

$$\beta = -\frac{dt}{dt} \cdot \frac{C_L - C_S}{C_L - C_{np}}.$$
 (3)

Рассматривая известное равенство, имеющее место при стационарной диффузии на движущейся границе

$$-D\frac{\partial Cs}{\partial X}\bigg|_{x=f(t)-0} = -\frac{d\varepsilon}{dt}(C_S - C_{np}), \quad (4)$$

совместно с выражением (3) можно сформулировать граничное условие третьего рода с учетом влияния передвижения фаз на процесс массообмена при растворении

$$\beta(C_{\rm np} - C_L) = -D \frac{\partial C_s}{\partial X} \bigg|_{x = \varepsilon(t) - \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}(C_{\rm np} - C_L)}.$$
 (5)

Выше мы описывали количественную картину процесса, не объясняя некоторых важных вопросов. Так, для случая плавления стали в жидкой фазе в условиях $T_L > T_{\text{пл}}, \quad C_I^0 > C_S^0$, остается непонятным такое явление: имеет место диффузионный поток углерода к твердой стали, однако в твердой стали, согласно опытным данным и д.с. Fe-C, концентрация углерода остается постоянной и равной начальной. Для выяснения этого вопроса рассмотрим плавление стали с точки зрения явлений, происходящих в пограничном слое жидкости, прилегающей к межфазной границе.

Вопросы тепло- и массообмена при наличии фазовых превращений на границе подробно изучались при исследовании испарения и конденсации пара. Было установлено наличие общего течения смеси в направлении, нормальном к поверхности раздела фаз. Этот поток обычно называют *стефановским* потоком и его учет в граничном условии приводит к известному выражению, полученному Стефаном:

$$\beta_P(P_{\text{n.c}} - P_{\text{n.o}}) = -D_{\text{p.n}} \left(\frac{P}{P}\right)_C \left(\frac{\partial P_{\Gamma}}{\partial X}\right)_C, \quad (6)$$

где $P_{\text{п.с}}$ — парциальное давление пара на поверхности испаряющейся жидкости; $P_{\text{п.о}}$ — парциальное давление пара вдали от поверхности раздела; P — общее давление парогазовой смеси; $D_{\text{р.п}}$ — коэффициент молекулярной диффузии; $(P_{\text{г}})_{\text{с}}$ — парциальное давление инертного газа на границе фаз.

Это уравнение отлично от граничного условия (5) наличием дополнительного множителя $\left(\frac{P}{P}\right)_{\text{С}}$, учитывающего конвективный поперечный поток. Это граничное условие применимо для систем «жидкость – пар», «твердое тело – пар». Однако, как отметил В. В. Кафаров [11], в системе «твердое тело – жидкость» могут возникнуть другие закономерности, поэтому использовать результаты предыдущих исследований без анализа самого процесса растворения в жидкой фазе представляется неоправданным.

Рассмотрим вновь с этих позиций процесс растворения полуограниченного стального тела, предположив процесс стационарным. Для нас представляют интерес две инерциальные системы отсчета:

1) неподвижная относительно стенок печи, в которой происходит процесс, и

2) подвижная, жестко связанная с подвижной границей фаз. Так как процессы переноса инвариантны по отношению к преоб-

разованию Галилея, можно их с одинаковым правом рассматривать в любой инерциальной системе отсчета. Из этих соображений удобной оказывается подвижная система координат, в которой и рассмотрим процесс взаимодействия жидкофазного слоя со стальной основой.

Условия задачи могут быть сформулированы следующим образом:

- 1. Скорость растворения $\left(-\frac{d\,\varepsilon}{dt}\right)$ постоянна.
- 2. Слева от оси ординат расположено твердое тело, справа жидкофазный слой.
- 3. При X = 0, т. е. на границе фаз, концентрация углерода постоянна и определяется линией ликвидус д.с. Fe-C.
- 4. Концентрация углерода в основном потоке жидкости постоянна и равна C_L .
- 5. Область в жидкости, где концентрация углерода меняется по координате X по какому-то (пока неизвестному) закону от C до C_L .
- 6. Начальная концентрация углерода в стали равна нулю.
- 7. Для твердой стали примем, что на границе фаз концентрация углерода равна $C_{\text{п.р.}}$, а при $X = \infty$ $C_S = 0$.
- 8. При переходе от неподвижной системы отсчета к инерциальной, связанной жестко с подвижной границей, через границу в пограничный слой жидкости слева направо «втекает» поток железа, который равен

$$J_{\rm Fe} = \frac{d\varepsilon}{dt} \, \rho_{\rm Fe}^o, \tag{7}$$

где ρ_{Fe}^{0} — плотность твердого железа.

9. В силу предположения стационарности процесса в поверхностном слое твердой стали распределение углерода остается постоянным. Другими словами, количество продиффундировавшего из жидкой фазы углерода в твердую сталь — постоянная величина, а следовательно, общий поток углерода через границу фаз при стационарном растворении равен нулю.

10. В связи с тем, что плотности Fe и С различны, при постановке задачи считаем плотность пограничного слоя жидкости переменной, зависящей от соотношения количества железа и углерода величиной. В первом приближении примем, что изменение плотности жидкости ρ_{L} подчиняется правилу аддитивности:

$$\rho_{I} = \rho_{F_{0}}^{o}(1 - C_{S}) + \rho_{C}^{o}C_{L}^{o},$$
 (8)

где C_L^o — объемная доля углерода в смеси; ρ_C^o — плотность углерода.

Учитывая соотношение, выражающее количество углерода в 1 м³ смеси

$$\rho_C^o C_L^o = m_C \rho_L, \tag{9}$$

и решая совместно (8) и (9), получаем

$$\rho_{L} = \frac{\rho_{Fe}^{o}}{1 + m_{C} \frac{\rho_{Fe}^{o} - \rho_{L}^{o'}}{\rho_{L}^{o}}}$$
(10)

где $m_{\rm C}$ – массовая доля углерода в рас-

11. При анализе влияния поперечного конвективного потока гидродинамическую картину пограничного слоя потока упрощают и принимают, что все величины зависят только от координаты X, направленной перпендикулярно к поверхности, т. е. пренебрегают продольными градиентами в сравнении с поперечными [12]. Это допущение позволяет выделить влияние поперечного потока на процесс массообмена.

При принятых допущениях результирующие плотности потоков массы Fe и С через любую плоскость с координатой X $(0 \le X \le \delta_L)$ равны

$$J_{\text{Fe pe3}} = -D\rho_L \frac{dm_{\text{Fe}}}{dx} + V\rho_L m_{\text{Fe}};$$
 (11)
 $J_{\text{C pe3}} = 0 = -D\rho_L \frac{dm_{\text{C}}}{dx} + V\rho_L m_{\text{C}},$ (12)

$$J_{\text{C pe3}} = 0 = -D\rho_L \frac{am_{\text{C}}}{dx} + V\rho_L m_{\text{C}},$$
 (12)

где $J_{\text{Fe pe3}}$, $J_{\text{C pe3}}$ – результирующие плотности потоков массы Fe и C соответственно, кг/(M^3 ·с); V – средняя массовая поперечная скорость смеси, м/с, определяемая из соотношения

$$V = \frac{J_{\rm Fe} + J_{\rm C}}{\rho_{\rm Fe}};\tag{13}$$

 $m_{\rm Fe}, m_{\rm C}$ – массовые доли Fe и C в расплаве; D — коэффициент диффузии углерода в расплаве.

Первые слагаемые уравнений (11) и (12) характеризуют плотность потока Fe и С за счет диффузионных явлений, а вторые слагаемые - перенос массы железа за счет общего течения смеси в перпендикулярном к поверхности направлении.

Следует отметить, что система уравнений (11) и (12), записанная на основании перечисленных выше допущений, совпадает с системой дифференциальных уравнений, характеризующей процесс испарения жидкости [13].

Получая v из (12)

$$v = \frac{D}{m_{\rm C}} \frac{dm_{\rm C}}{dx} \tag{14}$$

и подставляя v в (11), а также учитывая, что для бинарных смесей

$$m_{\rm C} + m_{\rm Fe} = 1$$
, $\frac{dm_{\rm C}}{dx} = -\frac{dm_{\rm Fe}}{dx}$

получаем

$$J_{\text{Fe pes}} = D \frac{dm_{\text{C}}}{dx} \rho_L + \frac{D}{m_{\text{C}}} \cdot \frac{dm_{\text{C}}}{dx} \rho_L m_{\text{Fe}} =$$

$$= D\rho_L \frac{dm}{dx} \left(1 + \frac{m_{\rm Fe}}{m_c} \right) = D \frac{dm_C}{dx} \cdot \frac{\rho_L}{m_C}. \quad (15)$$

Подставляя уравнение (10) в (15), получаем

$$J_{\text{Fe pe3}} = D \frac{dm_{\text{C}}}{dx} \frac{\rho_{\text{Fe}}}{m_{\text{C}} \left(1 + m_{\text{C}} \frac{\rho_{Fe}^{o} - \rho_{C}^{o}}{\rho_{\text{C}}^{o}}\right)}$$
 (16)

Интегрируя уравнение (16), получим распределение концентрации углерода в пограничном слое. Для удобства интегрирования обозначим

$$\frac{\rho_{\rm Fe}^{\rm o} - \rho_{\rm C}^{\rm o}}{\rho_{\rm C}^{\rm o}} = b, m_{\rm C} = Y, \; \rho_{\rm Fe}^{\rm o} = a \; .$$

Разделяя переменные, представим уравнение в виде

$$\frac{J_{\text{Fe pe3}} \, dx}{a \, D} = \frac{dY}{Y} - \frac{a(1+bY)}{1+bY} \tag{17}$$

и проинтегрируем его, учитывая, что при x=0 $Y=m_{\rm np}^{\rm C}$:

$$\int_{0}^{x} \frac{J_{\text{Fe pe3}} dx}{a D} = \int_{m_{C}^{\text{np}}}^{m_{C}} \frac{dY}{Y} - \int_{m_{C}^{\text{np}}}^{m_{C}} \frac{a(1+bY)}{1+bY};$$

$$\frac{J_{\text{Fe pes}} X}{\rho_{\text{Fe}}^{0} D} = \frac{m_{C} \left(1 + m_{C} \frac{\rho_{\text{Fe}}^{0} - \rho_{C}^{0}}{\rho_{C}^{0}} m_{C}^{\text{np}}\right)}{m_{C}^{\text{np}} \left(1 + m_{C} \frac{\rho_{\text{Fe}}^{0} - \rho_{C}^{0}}{\rho_{C}^{0}} m_{C}\right)}.$$
(18)

Учитывая соотношение (10) и (7), а также принимая во внимание, что

$$\frac{m_{\rm C}}{m_{\rm C}^{\rm np}} = \frac{{\rm C}_L[\%]}{{\rm C}_{\rm np}[\%]},$$

из уравнения (18) можно получить

$$C_L = \frac{\rho_{\pi p}}{\rho_L} C_{\pi p} e^{-\frac{1}{D} \frac{d\varepsilon}{dt} x}.$$
 (19)

Таким образом, результатом воздействия двух причин: диффузионного потока углерода к границе фаз «справа налево» и поперечного конвективного потока «слева направо» – является экспоненциальный закон распределения углерода в пограничном слое жидкости.

Рассмотрим порядок оценки относительной толщины поверхностного насыщения слоя стали. Пренебрегая изменением плотности стали в поверхностном слое за счет науглероживания, т. е. принимая приближение ρ s = ρ_{Fe}^{0} = const получим, что средняя массовая скорость смеси

$$v = \frac{\varepsilon J_i}{\rho_S} = \frac{-\frac{d\varepsilon}{dt} \,\rho_{Fe}^o}{\rho_S} \cong -\frac{d\varepsilon}{dt}.$$
 (20)

Оценим распределение углерода в твердой стали из уравнения (12), которое справедливо и при X < 0. Принимая во

внимание (20), это уравнение может быть записано в виде

$$-D_S \frac{dC_S}{dx} - \frac{d\varepsilon}{dt} C_S = 0.$$
 (21)

Разделяя переменные, проинтегрируем полученное уравнение переменными верхними пределами

$$\int_{C_{\text{np}}}^{C_{\text{C}}} \frac{dC_{S}}{C_{S}} = -\frac{1}{D_{S}} \frac{d\varepsilon}{dt} \int_{0}^{x} dx;$$

$$In \frac{C_{S}}{C_{S}} = -\frac{1}{D_{S}} \frac{d\varepsilon}{dt} x, \qquad (22)$$

откуда

$$C_{\rm S} = C_{\rm mp} \, e^{-\frac{1}{D} \frac{d\varepsilon}{dt} x}. \tag{23}$$

Результаты и их обсуждение

На основании анализа распределения углерода в системе можно рассчитать величину переходной зоны как в стальной основе, так и в слое карбидостали. Однако при этом нельзя не учитывать влияние элементов, входящих в состав карбидостали, а именно Мо, Сг, Ті, существенно уменьшающих коэффициент диффузии углерода. Так, в работе [14] отмечается, что наличие Ст уменьшает коэффициент диффузии углерода более чем на порядок, аналогичное влияние на уменьшение коэффициента диффузии углерода оказывают Ті и Мо. Поэтому необходимо определить коэффициент диффузии углерода в стальную основу и в жидкой фазе слоя карбидостали. Эксперименты по спеканию слоя карбидостали со сталью показали, что плавление стали в слое происходит с постоянной скоростью и для Ст. 45 составляет $4 \cdot 10^{-7}$ м/с. Для определения величины переходной зоны в стальной основе из серии образцов изготавливали шлифы и экспериментально на приборе ПМТ-3 определяли среднее значение величины переходной зоны. Так, после спекания в течение 1,5 ч величина переходной зоны составляла 2·10-4 м, откуда, с учетом формулы (1.22), коэффициент диффузии углерода в стальную основу из стали 45 составил

$$D_S = \frac{\delta_S \frac{d\varepsilon}{dt}}{In\frac{C_S}{C_S}} = \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 4 \cdot 10^{-7}}{1,051} = 8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{c}.$$

Величину переходной зоны в слое карбидостали определяли также на рентгеновском микроанализаторе «МАР-2», на котором снимали концентрационные кривые распределения Fe от основы к слою. Так как в переходной зоне слоя содержание железа повышено за счет поступления его из основы, то можно с достаточной точностью определить величину переходной зоны. Из анализа кривых следует, что величина переходной зоны слоя при нанесении слоя карбидостали на Ст. 45 составляет 20 мкм, поэтому, считая в первом приближении $\rho_{\mathrm{Fe}} = \rho_{L}$, коэффициент диффузии углерода в жидкой фазе слоя карбидостали составит:

$$D_L = \frac{\delta_L \frac{d\varepsilon}{dt}}{In \frac{C_L}{C_{\text{inp}}}} = \frac{20 \cdot 10^{-6} \cdot 4 \cdot 10^{-7}}{0,05 \cdot 10^{-2}} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ M}^2/\text{c}.$$

Теперь, исходя из полученных данных, рассчитаем величину переходной зоны в случае нанесения покрытий из карбидостали на стальную основу из стали 3. Из экспериментальных данных, полученных в работе [15], следует, что коэффициент диффузии при этом изменяется незначительно, поэтому, учитывая скорость плавления стали 3 в жидкой фазе слоя карбидостали, рассчитаем величину переходной зоны. Из данных эксперимента [15] скорость плавления стали 3 составила 3,7·10-7 м/с. Тогда величина переходной зоны:

$$\begin{split} &\delta = \delta_L + \delta_S = \\ &= \frac{1.6 \cdot 10^{-9} \cdot 0.03 \cdot 10^{-2}}{3.7 \cdot 10^{-7}} + \\ &+ \frac{8 \cdot 10^{-11} \cdot 1.05}{3.7 \cdot 10^{-7}} = 270 \text{ мкм.} \end{split}$$

Экспериментально определенное значение δ для стали 3 составляет 250 мкм, следовательно, данные расчета находятся в хорошем соответствии с экспериментом [16-21] и подтверждают следствие теории о том, что при нанесении слоя на основу с меньшим содержанием углерода ширина переходной зоны будет больше, а скорость плавления основы меньше [22–25].

Выводы

- 1. Установлена возможность использования метода плазменного напыления покрытий из карбидосталей разных марок на стальную основу из углеродистой стали с целью повышения износостойкости и восстановления изношенных изделий.
- 2. Исследован способ подготовки порошковых смесей методом оплавления в атмосфере водорода, обеспечивающий достаточную текучесть карбидосталей при формировании покрытий. Изучено структурообразование гранул.
- 3. Установлены оптимальные режимы нанесения покрытий: для карбидосталей со сталью X6В3М – сила тока 400 А, напряжение 55 В, дистанция напыления $0.2 \text{ м, расход газа } 3 \text{ м}^3/\text{ч; для карбидостали}$ со сталью Х12М – сила тока 350 А, напряжение 55 В, дистанция напыления 0,08 м, расход газа $5 \text{ м}^3/\text{ч}$.
- 4. Исследованы свойства покрытий из карбидосталей различного состава. Установлена высокая прочность сцепления покрытий с основой после вакуумного спекания (для карбидостали состава 10% TiC, ост. сталь X6B3M – 116 МПа; для карбидостали состава 40% ТіС, ост. сталь Х6ВЗМ – 131 МПа; для карбидостали состава 4% TiC, ост. сталь X12M – 220 MПа), что в совокупности с их высокими фи-

- зико-механическими свойствами позволяет рекомендовать метод плазменного напыления покрытий из карбидосталей для восстановления изношенных поверхностей деталей и инструмента различного назначения.
- 5. Разработана математическая модель взаимодействия покрытия из карбидостали со стальной основой в условиях образования жидкой фазы. Установлено,
- что распределение углерода в переходной зоне слоя карбидостали (δ_L) и стальной основы (δ_S) описывается экспоненциальной зависимостью.
- 6. Разработанная математическая модель позволяет рассчитать величину промежуточного слоя, а также коэффициентов диффузии углерода в жидкой фазе и в стальной основе.

Список литературы

- 1. Хасуй А., Моригаки О. Наплавка и напыление: пер. с яп. М.: Машиностроение, 1985. 240 с.
- 2. Газотермическое напыление композиционных порошков / А. Я. Кулик, Ю. С. Борисов, А. С. Мнухин, М. Д. Никитин. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1985. 199 с.
- 3. Харламов Ю. А. Состояние и современные тенденции развития детонационно-газового метода нанесения покрытий // Защитные покрытия на металле. 1986. № 20. С. 17–20.
- 4. Борисов Ю. С., Борисова А. Л. Плазменные порошковые покрытия. Киев: Техника, 1986. 223 с.
- 5. Линник В. А., Пекшев П. Ю. Современная техника газотермического нанесения покрытий. М.: Машиностроение, 1985. 128 с.
- 6. Cosnahan T., Watt A., Assender H. Surface and coatings technology modelling of a vacuum metallization // Surface and Coatings Technology. 2018. Vol. 336. P. 128–132.
- 7. Johnson R. N., Sheldon G. Z. Advances in the electrospark deposition coating process // Z. Vac. Sci. and technol. 1986. A. 4. N 6. P. 2740–2746.
- 8. Закономерности формирования покрытий в вакууме / В. А. Барвинок, В. И. Богданович, Б. С. Митин, Г. В. Бобров // Физика и химия обработки материалов. 1986. № 5. С. 92–97.
- 9. Дорожкин Н. Н., Абрамович Т. М., Ярошева В. К. Импульсные методы нанесения порошковых покрытий. Минск: Наука и техника, 1985. 279 с.
 - 10. Гуревич Ю. Г., Нарва В. К., Фраге Н. Карбидостали. М.: Металлургия, 1988. 141 с.
 - 11. Кафаров В. В. Основы массопередачи. М.: Высшая школа, 1962. 215 с.
- 12. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 192 с.
 - 13. Эккерт Э. Р., Дрейк Р. М. Теория тепло- и массообмена. М.: Госэнергоиздат, 1961. 134 с.
 - 14. Криштал М. А. Механизм диффузии в железных сплавах. М.: Металлургия, 1972. 400 с.
- 15. Nomura H., Mori K. The rate of dissolution iron into liquid Fe-C alloy // Tetsu-to-Hagane. 1969. Vol. 55, no. 13. P. 1134–1141.
- 16. Кирюханцев-Корнеев Ф. В., Шевейко А. Н. Особенности измерения твердости тонких функциональных покрытий методами склерометрии, микро- и наноиндентирования // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54, № 5. С. 514–520.
- 17. Перспективы применения технологии лазерной наплавки для восстановления роликов машин непрерывного литья заготовок / А. В. Макаров, А. Е. Кудряшов, С. В. Невежин, А. С. Герасимов, А. А. Владимиров, Н. Е. Авдеева // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. 2020. № 7. С. 108–118.
- 18. Перспективы применения поверхностного пластического деформирования для снижения шероховатости поверхностей деталей прокатных станов, упрочненных СВС-электродными материалами / А. В. Макаров, А. П. Титова, А. Н. Афонин, А. Е. Кудряшов, А. А. Владимиров // Вестник Брянского государственного технического университета. 2020. № 8 (93). С. 4–12.

- Кинетика и механизм жидкофазного взаимодействия... 17
- 19. Перспективы применения технологии электроискрового легирования и СВС-электродных материалов для повышения стойкости прокатных валков / А. Е. Кудряшов, Е. А. Левашов, Н. И. Репников, А. В. Макаров // Нанотехнологии: наука и производство. 2018. № 2. С. 63–66.
- 20. Кудряшов А. Е. Анализ современных методов обработки поверхности и электроискровой обработки // Нанотехнологии: наука и производство. 2017. № 4. С. 67–75.
- 21. Перспективы применения электродных СВС-материалов и технологии электроискрового легирования для упрочнения прокатных валков / А. Е. Кудряшов, О. Н. Доронин, Е. И. Замулаева, Е. А. Левашов, Н. В. Швындина // Черные металлы. 2013. № 10 (982). С. 61–69.
- 22. Получение и свойства износостойких комбинированных PVD/CVD-покрытий на твердосплавном инструменте / И. В. Блинков, В. Н. Аникин, Р. В. Кратохвил, М. И. Петржик, Ю. Михальски, А. Наконечны // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2010. № 1. С. 37-43.
- 23. Оценка термической стабильности многослойных наноструктурных покрытий на основе анализа диффузионной подвижности компонентов слоев / А. О. Волхонский, И. В. Блинков, Ю. В. Левинский, Е. А. Скрылева // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2016. № 4. С. 86–93.
- 24. Наноструктурные керамикометаллические покрытия, полученные ионноплазменным вакуумнодуговым методом / И. В. Блинков, Д. С. Белов, А. О. Волхонский, А. В. Черногор, В. С. Сергевнин // Вакуумная техника и технология. 2019. Т. 29, № 3. С. 35–37.
- 25. Нанесение покрытий из карбидосталей на стальную основу методом плазменного напыления / В. К. Нарва, Ж. В. Еремеева, В. В. Гомжин, Н. И. Волгина // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 3. С. 61–73.

References

- 1. Hasuj A., Morigaki O. Naplavka i napylenie [Surfacing and spraying]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1985. 240 p.
- 2. Kulik A. Ya., Borisov Yu. S., Mnuhin A. S., Nikitin M. D. Gazotermicheskoe napylenie kompozicionnyh poroshkov [Gas-thermal spraying of composite powders]. Leningrad, Mashinostroenie Publ., Leningradskoe otd-nie, 1985. 199 p.
- 3. Harlamov Yu. A. Sostoyanie i sovremennye tendencii razvitiya detonacionno-gazovogo metoda naneseniya pokrytij [The state and modern trends in the development of the detonation-gas coating method]. Zashchitnye pokrytiya na metalle = Protective coatings on metal, 1986, no. 20, pp. 17–20.
- 4. Borisov Yu. S., Borisova A. L. Plazmennye poroshkovye pokrytiya [Plasma powder coatings]. Kiev, Tekhnika Publ., 1986. 223 p.
- 5. Linnik V. A., Pekshev P. Yu. Sovremennaya tekhnika gazotermicheskogo naneseniya pokrytij [Modern technique of gas-thermal coating]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1985. 128 p.
- 6. Cosnahan T., Watt A., Assender H. Surface and coatings technology modelling of a vacuum metallization. Surface and Coatings Technology, 2018, vol. 336, pp. 128–132.
- 7. Johnson R. N., Sheldon G. Z. Advances in the electrospark deposition coating process. Z. Vac. Sci. and Technol., 1986, A. 4, no. 6, pp. 2740–2746.
- 8. Barvinok V. A., Bogdanovich V. I., Mitin B. S., Bobrov G. N. Zakonomernosti formirovaniya pokrytii v vakuume [Regularities of the formation of coatings in vacuum]. Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and Chemistry of materials processing, 1986, no. 5, pp. 92–97.
- 9. Dorozhkin N. N., Abramovich T. M., Yarosheva V. K. Impul'snye metody naneseniya poroshkovyh pokrytij [Pulse methods of applying powder coatings]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1985. 279 p.
- 10. Gurevich Yu. G., Narva V. K., Frage N. Karbidostali [Carbidostali]. Moscow, Metallurgiya Publ.,
- 11. Kafarov V. V. Osnovy massoperedachi [Fundamentals of mass transfer]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1962. 215 p.

- 12. Frank-Kameneckij D. A. Diffuziya i teploperedacha v himicheskoj kinetike [Diffusion and heat transfer in chemical kinetics]. Moscow, Nauka Publ., 1967. 192 p.
- 13. Ekkert E. R., Drejk R. M. Teoriya teplo- i massoobmena [Theory of heat and mass transfer]. Moscow, Gosenergoizdat Publ., 1961. 134 p.
- 14. Krishtal M. A. Mekhanizm diffuzii v zheleznyh splavah [The mechanism of diffusion in iron alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972. 400 p.
- 15. Nomura H., Mori K. The rate of dissolution iron into liquid Fe-C alloy. *Tetsu-to-Hagane*, 1969, vol. 55, no. 13, pp. 1134–1141.
- 16. Kiryuhancev-Korneev F. V., Shevejko A. N. Osobennosti izmereniya tverdosti tonkih funkcional'nyh pokrytij metodami sklerometrii, mikro- i nanoindentirovaniya [Features of measuring the hardness of thin functional coatings by sclerometry, micro- and nanoindentation methods]. *Fizikohimiya poverhnosti i zashchita materialov = Physiology-surface chemistry and material protection*, 2018, vol. 54, no. 5, pp. 514–520.
- 17. Makarov A. V, Kudryashov A. E., Nevezhin S. V., Gerasimov A. S., Vladimirov A. A., Avdeeva N. E. Perspektivy primeneniya tekhnologii lazernoj naplavki dlya vosstanovleniya rolikov mashin nepreryvnogo lit'ya zagotovok [Prospects for the application of laser surfacing technology to restore the roles of continuous casting machines]. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V. G. Shuhova = Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov*, 2020, no. 7, pp. 108–118.
- 18. Makarov A. V., Titova A. P., Afonin A. N., Kudryashov A. E., Vladimirov A. A. Perspektivy primeneniya poverhnostnogo plasticheskogo deformirovaniya dlya snizheniya sherohovatosti poverhnostej detalej prokatnyh stanov, uprochnennyh SVS-elektrodnymi materialami [Prospects for the application of surface plastic deformation to reduce the roughness of the surfaces of parts of rolling mills hardened with SHS-electrode materials]. *Vestnik Bryanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Bryansk State Technical University*, 2020, no. 8 (93), pp. 4–12.
- 19. Kudryashov A. E., Levashov E. A., Repnikov N. I., Makarov A. V. Perspektivy primeneniya tekhnologii elektroiskrovogo legirovaniya i SVS-elektrodnyh materialov dlya povysheniya stojkosti prokatnyh valkov [Prospects of using the technology of electric spark alloying and SHS-electrode materials to increase the durability of rolling rolls]. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo = Nanotechnologies: science and production*, 2018, no. 2, pp. 63–66.
- 20. Kudryashov A. E. Analiz sovremennyh metodov obrabotki poverhnosti i elektroiskrovoj obrabotki [Analysis of modern methods of surface treatment and electrical treatment]. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo = Nanotechnology: science and production*, 2017, no. 4, pp. 67–75.
- 21. Kudryashov A. E., Doronin O. N., Zamulaeva E. I., Levashov E. A., Shvyndina N. V. Perspektivy primeneniya elektrodnyh SVS-materialov i tekhnologii elektroiskrovogo legirovaniya dlya uprochneniya prokatnyh valkov [Prospects of application of electrode SHS materials and technology of electroscopic alloying for hardening of rolling rolls]. *Chernye metally = Ferrous metals*, 2013, no. 10 (982), pp. 61–69.
- 22. Blinkov I. V., Anikin V. N., Kratohvil R. V., Petrzhik M. I., Mihal'ski Yu., Nakonechny A. Poluchenie i svojstva iznosostojkih kombinirovannyh PVD/CVD-pokrytij na tverdosplavnom instrumente [Obtaining and properties of wear-resistant combined PVD/CVD coatings on a carbide tool]. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Poroshkovaya metallurgiya i funkcional'nye pokrytiya = Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2010, no. 1, pp. 37–43.
- 23. Volhonskij A. O., Blinkov I. V., Levinskij Yu. V., Skryleva E. A. Ocenka termicheskoj stabil'nosti mnogoslojnyh nanostrukturnyh pokrytij na osnove analiza diffuzionnoj podvizhnosti komponentov sloev [Assessment of the thermal stability of multilayer nanostructured coatings based on the analysis of the diffusion mobility of the components of layers]. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Poroshkovaya metallurgiya i funkcional'nye pokrytiya = Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2016, no. 4, pp. 86–93
- 24. Blinkov I. V., Belov D. S., Volhonskij A. O., Chernogor A. V., Sergevnin V. S. Nanostrukturnye keramikometallicheskie pokrytiya, poluchennye ionnoplazmennym vakuumnodugovym metodom

[Nanostructured ceramic-metal coatings obtained by the ion-plasma vacuum arc method]. Vakuumnaya tekhnika i tekhnologiya = Vacuum technique and technology, 2019, vol. 29, no. 3, pp. 35–37.

25. Narva V. K., Eremeeva Zh. V., Gomzhin V. V., Volgina N. I. Nanesenie pokrytii iz karbidostalei na stal'nuyu osnovu metodom plazmennogo napyleniya [Application of coatings from carbide steels on a steel base by plasma spraying]. Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology, 2023, vol. 13(3), pp. 61–73.

Информация об авторах / Information about the Authors

Нарва Валентина Константиновна, кандидат технических наук, профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Российская Федерация, e-mail: zeinalova@rambler.ru

Еремеева Жанна Владимировна, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий, Национальный исследовательский университет «МИСИС», г. Москва, Российская Федерация, e-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1790-5004

Гомжин Владимир Владимирович, аспирант кафедры «Металлургия», Московский Политехнический университет, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: v.gomzhin@mail.ru

Волгина Наталья Ивановна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Металлургия», Московский Политехнический университет, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: nvolgina2008@rambler.ru

Valentina K. Narva, Candidate of Sciences (Engineering), Professor of the Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, National Research Technological University MISiS, Moscow, Russian Federation, e-mail: zeinalova@rambler.ru

Zhanna V. Eremeeva, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Professor of the Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, National Research University MISIS, Moscow, Russian Federation, e-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru,

ORCID: 0000-0002-1790-5004

Vladimir V. Gomzhin, Post-Graduate Student of the Department of Metallurgy, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russian Federation, e-mail: v.gomzhin@mail.ru

Natalia I. Volgina, Candidate of Sciences (Engineering), Associate Professor of the Department of Metallurgy, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russian Federation, e-mail: nvolgina2008@rambler.ru