

DOI: 10.31319/2519-8106.2(39)2018.154247

УДК 669.136.9: 621.793.6

¹**B.P. Sereda**, Doctor of Technical Sciences, Prof., seredabp@ukr.net

¹**I.V. Kruglyak**, Ph.D., assoc., doktorant, seredabp@ukr.net

²**D.O. Kruglyak**, Ph.D., assoc., seredabp@ukr.net

¹**S.I. Adamchuk**, Ph.D., assoc., seredabp@ukr.net

¹**D.B. Sereda**, assistant, seredabp@ukr.net

¹Dniprovsky state technical university, Kamenskoe

²Zaporozhy state academy of engineering, Zaporozhye

MODELING THE PROCESS OF COMPLETE COATINGS USING COMPOSITE BASIC ENVIRONMENTS

The modeling of the process of obtaining complex coatings using composite saturated media on structural materials and alloys is considered. The laws and mechanisms of the formation of diffusion coatings are investigated. The dependence of the thickness of the coating on the technological parameters of the process is established. Using the methods of mathematical modeling, optimal compositions of composite saturated media for the application of complex coatings have been developed. The influence of composition of composite saturated media on the properties of the obtained coatings was studied. In order to analyze the process of forming chrome plated diffusion coatings using compositional saturated media, the equilibrium state of reaction products was calculated in multi-component composite systems.

Keywords: chemical transport reactions, composition saturated media, coating, modeling, corrosion resistance, diffusion, porosity, microhardness.

Розглянуто моделювання процесу отримання комплексних покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ на конструкційних матеріалах і сплавах. Досліджено закономірності та механізми формування дифузійних покриттів. Встановлена залежність товщини покриттів від технологічних параметрів процесу. З використанням методів математичного моделювання розроблено оптимальні склади композиційних насичуючих середовищ для нанесення комплексних покриттів. Вивчено вплив складів композиційних насичуючих середовищ на властивості отриманих покриттів. З метою аналізу процесу формування хромованих дифузійних покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ виконаний розрахунок рівноважного стану продуктів реакцій в багатокомпонентних композиційних системах.

Ключові слова: хімічні транспортні реакції, композиційні насичуючі середовища, покриття, моделювання, корозійна стійкість, дифузія, пористість, мікротвердість.

Problem statement

In connection with the accelerated development of technology, the issues of increasing the reliability and durability of parts of machines, appliances, installations, improving their quality and efficiency, and, hence, the issue of metal economy, the fight against corrosion and the wear and tear of machine parts, became very topical. The solution of these problems is related to the strengthening of the surface layers of products [1—6]. Their role in the durability of machines and mechanisms has increased especially at present, as the development of most industries is associated with increased loads, temperatures, and aggressiveness of the media in which the part operates.

The purpose of this work is to create diffuse coatings made of composite powders based on chromium and refractory metals with high saturation ability, obtained from unsteady temperature conditions.

Analysis of recent research and publications

Chroming process, as well as boring, is an effective method for increasing the reliability and durability of machine parts, tools and technological equipment by creating on the surface of machined

parts chromium-plated layers with a unique complex of physico-chemical properties [7]. The technology of chemical-thermal treatment of steels under non-stationary temperature conditions is considered. It is combined with chemical gas transport reactions [8—11].

You can change the surface properties in the desired direction in different ways. They can be conventionally divided into two types: 1) applying to the surface of a new material with the necessary properties; 2) the change in the composition of the surface layer of the metal, which provides the desired change in properties. In the first case, such well-known coatings as galvanic, chemical, etc. are used. Non-metallic materials — enamel, paint, various synthetic materials — are applied to the surface of metal alloys.

In the second case, the surface layers of the metal are subjected to diffusion chemical-thermal treatment (CTT), which results in a new alloy on the surface of the article that differs from the core. CTT makes it possible to obtain in the surface layer of the product an alloy of practically any composition and to provide a complex of necessary properties — physical, chemical, mechanical, etc. Among methods of surface hardening, chromium coatings obtained in various ways are widely used. Chromed coatings on steels and alloys can significantly increase corrosion resistance, heat resistance, hardness and durability, and obtain and necessary for their combination. However, all known powder methods are energy-intensive and long-lasting. In this connection, the development of new composite environments is saturated, it is an actual development of new technologies that allow to regulate the composition and structure of coatings, provide the necessary performance characteristics with the minimum time of their formation.

Materials and methods of research

Chemico-thermal treatment of carbon steels was carried out in an open type reactor in the operating temperature range 950—1050 °C with a duration of isothermal exposure of 30—60 minutes.

The thickness of the reinforced layers was investigated by light microscope "Neophot-21" and "Neophot-32" at an increase of $\times 150$ — $\times 500$.

The microstructure was detected by etching in a 3 % alcoholic solution of picric acid (TU 6-09-08-317-80). To identify the boundaries of the ferrite grains, 4 % of the nitric acid alcohol solution was used [12]. The elemental composition was studied by microscopic analysis using a micro-analyzer JEOL "Superprob-733". Analysis locality is $1 \mu\text{m}^2$, analysis depth is $\sim 1 \mu\text{m}$.

The microhardness of the coatings was determined on the PMT-3 device. The corrosion resistance of the coatings samples was estimated in 10 % H_2SO_4 solution at a temperature of 20 °C. Applied packages of the programs "ASTRA.4" and TERRA [13] were used to calculate the equilibrium composition of the system products.

In developing the compositions of saturated powder composite media providing high corrosion resistance, the methods of mathematical planning of the experiment were used. The choice of the optimal composition of composite media, saturated, in unsteady temperature conditions was carried out on the basis of the results of studies on the thermal kinetics of the process and the physical and mechanical properties of protective coatings (corrosion resistance of the coatings was chosen as the response functions). Parameters of optimization: Y_1 — indicators of corrosion resistance, τ_d — 25 g, for system AI – Cr – Si.

Essential material

It is known that the carbon content of the steel results in the structure of the formed coatings and, accordingly, their operational properties. On high-carbon steels, coatings depend on the conditions of the process, mainly the carbide phase, which corresponds to the composition of the compound (Cr, Fe) 23C_6 and (Cr, Fe) 7C_3 , and in the diffusion chromiumation using ammonium chloride on the surface a carbonitride layer is formed, the composition of $\text{Fe}_2(\text{N}, \text{C})$ and $\text{Fe}_4(\text{N}, \text{C})$ [14]. On medium carbonaceous steels, complex coatings with a carbide phase are formed in the main, in which a layer of a solid solution of chromium in the iron is formed with the inclusions of chromium carbides and a decarburized zone (a zone with a reduced concentration of chromium and carbon). On low-carbon steels a coating is formed, it is a solution of chromium in the gland, under which there is a carbon-free zone [15].

The choice of the optimal composition of the powder mixture for the SHS processes under the conditions of combustion was carried out on the basis of studies of the physical and mechanical properties of protective coatings, such as corrosion resistance, Δm_1 — 10 % H_2SO_4 , $\tau_{\text{досл.}} = 100$ h.; durability, ΔJ_1 (test on the SMT-1 friction machine, $\tau_{\text{досл.}} = 5$ h.); corrosion resistance, Δm_2 — 30 % HCl, $\tau_{\text{досл.}} = 100$ h. and heat resistance $\Delta G_1 - t_{\text{досл.}} = 800$ °C, $\tau_{\text{досл.}} = 20$ h. The experimental experimentation matrix and the calculated levels of variation intervals for obtaining powder SWF mixtures that were used in combustion mode are given in Table. 1.

Table 1. Estimated levels, intervals of variance of matrix factors 2^3

Characteristic	Factor (% мас.)								
	XC	Si in composition				Al	B	Ti	W in composition
Code	X_1	X_2				X_3			
	1...4	1	2	3	4	1	2	3	4
Basic level	80,0	5,0	7,0	5,0	5,0	3,0	2,0	5,0	4,0
Variable interval	5,0	2,0	3,0	2,0	2,0	2,0	1,0	2,0	2,0
Upper level (+)	85,0	7,0	10,0	7,0	7,0	5,0	3,0	7,0	6,0
Lower level (-)	75,0	3,0	4,0	3,0	3,0	1,0	1,0	3,0	2,0

The numerical values of the regression coefficients and their significance, determined by taking into account the variance differences for each response function, as well as checking the significance of the Student's criterion and evaluating the adequacy of the model by Fisher's criterion, are given in Table 2.

Table 2. Results of regression analysis of experimental data

Parameter	Response function			
	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
Regression coefficients	$\Delta m_1, 10^{-1} \text{ г/м}^2$	$\Delta J_1, 10^{-4} \text{ Г}$	$\Delta m_2, 10^{-1} \text{ г/м}^2$	$\Delta G_1, 10^{-4} \text{ Г/м}^2$
b_0	9,1350	225,25	11,7862	209,1250
b_1	- 0,255	- 13,6	- 0,2938	- 14,875
b_2	- 0,105	- 9,5	- 0,2363	- 7,375
b_3	- 0,0675	- 19,5	- 0,1987	- 15,375
B_{12}	0	- 1,25	0,0587	1,6250
B_{13}	- 0,0275	- 3,25	0,1012	- 0,3750
b_{23}	0,0375	3,25	- 0,0263	- 2,3750
b_{123}	- 0,0175	4,5	0,0787	4,6230
Calculated values of the Cochran criterion, $G_{\text{розрах.}}$	0,3419	0,3529	0,3496	0,3403
Table values for the Cochran criterion, $G_{\text{табл.}}$	0,516	0,516	0,516	0,516
Dispersion of experience S_v^2	0,0009	16,41	0,0065	12,33
Values of significant coefficients	$\geq 0,0456$	$\geq 6,1628$	$\geq 0,123$	$\geq 5,3428$
Estimated values of Fisher's criterion, $F_{\text{розрах.}}$	4,3889	4,1065	5,0434	3,8676
Table values for Fisher's Criterion, $F_{\text{табл.}}$	19,3	19,3	19,3	19,3
Coefficient of multiple correlation	0,99	0,98	0,97	0,96

As a result of the regression analysis, a number of equations were obtained that show the dependence of the physicochemical properties of protective coatings on the content of silicon, chromium, boron, titanium, and tungsten. Excluding statically non-significant coefficients, the following equations were obtained:

$$Y_1 = 9,1350 - 0,255x_1 - 0,105x_2 - 0,0675x_3; \quad (1)$$

$$Y_2 = 225,25 - 13,5x_1 - 9,5x_2 - 19,5x_3; \quad (2)$$

$$Y_3 = 11,786 - 0,2938x_1 - 0,2363x_2 - 0,1987x_3; \quad (3)$$

$$Y_4 = 209,125 - 14,875x_1 - 7,375x_2 - 15,375x_3. \quad (4)$$

To assess the adequacy of the equations, a calculation was made using the regression equations obtained. The calculation results were compared with experimental studies. As can be seen from the table. 3, the error between the calculated and experimental values of the response function does not exceed 5 %, which indicates the correctness of the calculated model.

Table 3. The ratio of the calculated and experimental data for optimal compositions

Index	Estimated values	Experimental values	Error, %
Δm_1	8,7075	8,7	0,08613
ΔJ_1	182,77	186	1,737
Δm_1	11,0574	11,27	1,886
ΔG_1	171,68	175	1,897

In order to determine the composition of powder SHS — mixtures that were used in the combustion mode, providing optimal physical and mechanical properties, such as wear resistance, corrosion resistance, heat resistance, using the obtained regression equations, three-dimensional graphical dependencies “content of elements — properties” were built. From this it follows that the value of corrosion resistance and heat resistance is higher, the greater the amount of chromium component, tungsten, titanium. The best combination of performance characteristics of protective coatings obtained in mixtures containing % wt.: 85,0 XC; 7,0—10,0 Si; 3,0 B; 7,0 Ti; 6,0 W; 5,0 Al.

Analysis of the reactions occurring during unsteady temperature conditions, the results of metallographic studies of the phase composition of the layers made it possible to determine the scheme for the formation of coatings. The process can be divided into several stages [16]:

- 1 – inert heating of the reaction mixture to the ignition temperature;
- 2 – thermal spontaneous combustion;
- 3 – heating products;
- 4 – isothermal exposure;
- 5 – cooling.

Obtaining coatings on non-stationary temperature conditions occurs when neither thermal nor chemical equilibrium is possible until the process is complete and products are not cooled. The rates of chemical processes are determined by kinetic regularities depending on temperature and diffuse factors.

The thermodynamic model of the process is as follows: the initial mixture consists of M substances, l containing chemical elements. For fixed values of volume and temperature, mk substances may be formed from these elements as a result of chemical reactions, which are present in $k = 0.1, \dots, q$ different phases. A set of substances includes l atomic and (m - l) molecular components, the reactions of which are presented in the form of dissociation equations. The mathematical formulation of the problem is reduced to minimizing the thermodynamic potential. Studies show that in the temperature range of 800—1300 K the main compounds in the gas phase are iodides: Cl_4 , Al_2I_6 , AlI_3 , AlI_2 , AlI , SiI_4 , SiI_3 , SiI_2 , SiI , CrI_2 , CrI , CrI_3 (iodides predominate Ti i Al), and also iodine in atomic and molecular form.

Conclusions and prospects for further research

1. As a result of the simulation, it was found that the coatings, which are obtained from unsteady temperature conditions, consist of a diffusion zone.

2. It has been established that silicide is formed on the surface of steels. $(\text{Fe,Al})_5\text{Si}_3$, under which is located α — a solid solution of titanium, chromium and silicon in iron, columnar structure. On steels 45 and U8A carbide is observed on the surface Cr_{23}C_6 і Cr_7C_3 .

3. The tests of coatings for corrosion resistance showed an increase in this indicator by 1.5—1.7 times as compared with diffusion coatings obtained under isothermal conditions.

List of reference links

- [1] Chemical-heat treatment of metals and alloys: a Handbook / ed. Lyakhovich L.S. – M.: Metallurgy. – 1981. – 424 p. (in Russian).
- [2] Voroshnin L. G. Anti-corrosion diffusion coatings – Minsk: Science and technology. – 1981. – 296 p. (in Russian).
- [3] Lakhtin Yu. M., Arzamasov B.N. Chemical and heat treatment of metals. Textbook for universities. – M. : Metallurgy. – 1985. – 256 p. (in Russian).
- [4] Sereda B.P. Poverneve zmitsnennya material: Monographs / Sereda B.P., Kalinina N.C., Kruglyak I.V. – Zaporizhzhya: RVV ZDIA – 2004. – 230 p. (in Russian).
- [5] Sereda B.P. Metallurgy and Thermal Treatment of Ferrous and Non-Ferrous Metals. Textbook. – Zaporizhzhia: View of ZGIA, 2008. – 302 p. (in Russian).
- [6] Filonenko B. A. Complex diffusion coatings. – M.: Mechanical engineering. – 1981 – 137 p. (in Russian).
- [7] Kukhareva N.G., Galynskaya N.A. Petrovich SN Diffusion coatings obtained from composite boring media. Science and technology. – 2013. – Issue 5. – P. 21–26 (in Russian).
- [8] Kogan Y.D., Sereda B.P., Shtessel E. A. High-intensity method of obtaining coatings in the conditions of SWS / Metallurgy and thermal treatment of metals, 1991, No. 6. – p. 39–40 (in Russian).
- [9] Sereda B. Aluminized Multifunctional Coating on Steel in SHS Condition. / Sereda D., Sereda B. // Material science and technology. Pittsburgh. Pennsylvania. – USA 2014. – P. 482–486 (references).
- [10] Sereda B. Advanced Chromoaluminizing Coatings for Wear and Heat-resistance on Composite Materials under SHS. / Sereda D., Sereda B. // Material science and technology. – Columbus, OH, USA. – 2015. – P. 229–232 (references).
- [11] Sereda B., Sereda D. Development of Protective Coatings Formulations Based on Boron for Units Operating at High Temperatures in Metallurgy. Material science and technology 2016. Conference and Exhibition. Salt Lake City, Utah USA 2012-1550 p. – P. 931–934 (references).
- [12] Sereda B. Development of Protective Coatings Formulations Based on Boron for Units Operating at High Temperatures in Metallurgy / Sereda D., Sereda B. // Material science and technology – 2016. Salt Lake City, Utah USA 2016. – P. 931–934 (references).
- [13] Sereda B.P., Palekhova IV, Belokon Y.A., Sereda D. B. Preparation of intermetallic compounds and coatings under non-stationary temperature conditions. New materials and technologies in metallurgy and mechanical engineering: Scientific journal. – No2. – 2014. – ZNTU. – P. 67–71 (in Russian).
- [14] Pokhmursky, V.I. Increase in durability of machine parts by means of diffusion coatings [Text] / VI I. Pokhmursky, V. B. Dalisov, V. M. Golubets. – Kyiv: Scientific Opinion. – 1980. – 187 pp (in Russian).
- [15] Dubinin, G.N., Diffusion Chromium Alloys [Text] / G.N. Dubinin. – M.: Mashinostroenie. – 1964. – 451 pp (in Russian).
- [16] Sereda B. Production of highly effective SHS coatings operating in oxidizing and corrosive environments / Sereda B., Sereda D., Kryglyak I. // Material science and technology – 2017. Pittsburgh. Pennsylvania USA. 2017. – P. 424–429 (references).

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ КОМПЛЕКСНИХ ПОКРИТТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ КОМПОЗИЦІЙНИХ НАСИЧУЮЧИХ СЕРЕДОВИЩ Серета Б.П., Кругляк І.В., Кругляк Д.О., Адамчук С.І., Серета Д.Б.

Реферат

Метою цієї роботи є створення дифузійних покриттів з композиційних порошків на основі хрому і тугоплавких металів з високою насичуючою здатністю, отриманих за нестационарних температурних умов. Серед методів поверхневого зміцнення широке застосування знаходять хромовані покриття, отримані різними способами. Хромовані покриття на сталях і сплавах дозволяють значно підвищити корозійну стійкість, жаростійкість, твердість і зносостійкість, отримати і необхідні їх поєднання. Проте усі відомі порошкові методи енергоємні та тривалі. В зв'язку з цим розробка нових композиційних середовищ, що насичують, є актуальною розробкою нових технологій, що дозволяють регулювати склад і структуру покриттів, забезпечувати необхідні експлуатаційні характеристики при мінімальному часі їх формування.

При розробці складів насичуючих порошкових композиційних середовищ, що забезпечують високу корозійну стійкість, використали методи математичного планування експерименту. Вибір оптимального складу композиційних середовищ, що насичують, за нестационарних температурних умов проводили на підставі результатів досліджень теплової кінетики процесу та фізико-механічних властивостей захисних покриттів (в якості функцій відгуку обрана корозійна стійкість покриттів). Параметри оптимізації: Y_1 — показники корозійної стійкості, $\tau_{\text{досл.}}$ — 25 г, для системи Al – Cr – Si.

З метою визначення складів порошкових СВС-сумішей, які використовували в режимі горіння, що забезпечують отримання оптимальних фізико-механічних властивостей, зносостійкість, корозійна стійкість, жаростійкість, з використанням отриманих регресійних рівнянь, будували тривимірні графічні залежності: «вміст елементів – властивості». З цього виходить, що значення корозійної стійкості і жаростійкості тим вище, чим більше кількості хромистої складової, вольфраму, титану. Найкраще поєднання експлуатаційних характеристик захисних покриттів, отримані в сумішах, що містять % мас.: 85,0 XC; 7,0—10,0 Si; 3,0 B; 7,0 Ti; 6,0 W; 5,0 Al. Термодинамічна модель процесу зводиться до наступного: початкова суміш складається з M речовин, l хімічних елементів, що містять. При фіксованих значеннях об'єму і температури з цих елементів в результаті хімічних реакцій можуть утворитися m_k речовин, присутніх в $k = 0, 1, \dots, q$ різних фазах. Набір речовин включає l атомарних і $(m - l)$ молекулярних компонентів, реакції яких представлені у формі рівнянь дисоціації. Математичне формулювання завдання зводиться до мінімізації термодинамічного потенціалу. Дослідження показують, що в діапазоні температур 800—1300 К основними з'єднаннями в газовій фазі є йодиди CrI_4 , Al_2I_6 , AlI_3 , AlI_2 , AlI , SiI_4 , SiI_3 , SiI_2 , SiI , CrI_2 , CrI , CrI_3 (переважають йодиди Ti і Al), а також йод в атомарному і молекулярному виді.

В результаті моделювання встановлено, що покриття, які отримані при нестационарних температурних умов складаються з дифузійної зони. Встановлено, що на поверхні сталей формується силіцид $(Fe, Al)_5Si_3$, під яким розташований α — твердий розчин титану, хрому і кремнію в залозі, стовпчастої будови. На сталях 45 і У8А на поверхні спостерігається карбід $Cr_{23}C_6$ і Cr_7C_3 . Проведені випробування покриттів на корозійну стійкість показали підвищення цього показника в 1,5—1,7 разу в порівнянні з дифузійними покриттями, отриманими в ізотермічних умовах.

Література

1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Справочник / под ред. Ляховича Л.С. — М.: Металлургия. — 1981. — 424 с.
2. Ворошнин Л.Г. Антиккоррозионные диффузионные покрытия — Минск: Наука и техника, 1981 — 296 с.
3. Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов. Учебное пособие для вузов. — М.: Металлургия, 1985. — 256 с.

4. Середа Б.П. Поверхневе зміцнення матеріалів: Монографія / Середа Б.П., Калініна Н.Є., Кругляк І.В. – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, – 2004. – 230 с.
5. Середа Б.П. Металознавство та термічна обробка чорних та кольорових металів. Підручник. – Запоріжжя: Вид-во ЗДІА, 2008. – 302 с.
6. Филоненко Б.А. Комплексные диффузионные покрытия. М.: Машиностроение. 1981 – 137 с.
7. Кухарева Н.Г., Галынская Н.А. Петрович С.Н. Диффузионные покрытия, полученные из композиционных борировующих сред. Наука и техника. – 2013. – Выпуск 5 . – С. 21–26.
8. Коган Я.Д., Середа Б.П., Штессель Э.А. Высокоинтенсивный способ получения покрытий в условиях СВЧ / *Металловедение и термическая обработка металлов*, 1991, № 6. – с. 39–40
9. Sereda B. Aluminized Multifunctional Coating on Steel in SHS Condition. / Sereda D., Sereda B. // *Material science and technology*. Pittsburgh. Pennsylvania, USA 2014. – P. 482–486.
10. Sereda B. Advanced Chromoaluminizing Coatings for Wear and Heatresistance on Composite Materials under SHS. / Sereda D., Sereda B. // *Material science and technology*. Columbus, OH, USA, 2015. – P. 229–232.
11. Sereda B., Sereda D. Development of Protective Coatings Formulations Based on Boron for Units Operating at High Temperatures in Metallurgy. *Material science and technology 2016. Conference and Exhibition*. Salt Lake City, Utah USA 2012-1550 p. – P. 931–934.
12. Sereda B. Development of Protective Coatings Formulations Based on Boron for Units Operating at High Temperatures in Metallurgy / Sereda D., Sereda B. // *Material science and technology-2016*. Salt Lake City, Utah USA 2016. – P. 931–934.
13. Середа Б.П., Палехова И.В., Белоконь Ю.А., Середа Д.Б. Получение интерметаллидных соединений и покрытий при нестационарных температурных условиях. Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении: Научный журнал № 2, 2014. ЗНТУ, Запорожье, С. 67–71.
14. Похмурский, В.И. Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий [Текст] / В.И. Похмурский, В.Б. Далисов, В.М. Голубец. – Киев: Наукова думка, 1980. – 187 с.
15. Дубинин, Г.Н. Диффузионное хромирование сплавов [Текст] / Г.Н. Дубинин. – М.: Машиностроение, 1964. – 451 с.
16. Sereda B. Production of highly effective SHS coatings operating in oxidizing and corrosive environments / Sereda B., Sereda D., Kryglyak I. // *Material science and technology* – 2017. Pittsburgh. Pennsylvania USA. 2017. – P. 424–429.