

## АНОТАЦІЯ

*Кондрашова С.Г.* - «Удосконалення процесів формування поверхневого корозійностійкого шару литих виробів» - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії (PhD) за спеціальністю 136 – Металургія.

Робота виконана в Національному університет «Запорізька політехніка» МОН України, Запоріжжя, 2021.

**Зміст дисертації.** На базі розвитку технологічних процесів дифузійного легування поверхневого шару виробів із сірого чавуну та сталі розробити високоефективний спосіб нанесення якісних захисних шарів на литих виробах хімічного устаткування, що забезпечує значне підвищення їх експлуатаційної стійкості.

Одним з найважливіших завдань машинобудівної промисловості на сучасному етапі є підвищення надійності та довговічності деталей машин в умовах дії високих температур і тисків, агресивних середовищ, змінних навантажень. Забезпечити набуття необхідних властивостей за рахунок створення нових шарів методами об'ємного легування не завжди можливо або недоцільно з економічної або технологічної точок зору. Тому все більше уваги приділяється розробці захисних шарів, що забезпечують сталям і сплавам підвищені фізико-хімічні і механічні властивості, що дозволяє вирішувати завдання заміни дорогих високолегованих хромонікелевих сталей дешевшими вуглецевими. Це в першу чергу відноситься до шарів на основі кремнію, хрому, титану, алюмінію, які забезпечують сталям і сплавам підвищену корозійну стійкість, зносостійкість, жароміцність.

Захист поверхневого шару шляхом дифузійного легування виявляється не лише ефективним, але іноді і єдиним способом отримання необхідних властивостей литих виробів, оскільки тільки при цьому способі має бути

досягнута абсолютна суцільність шару і висока концентрація легувальних елементів у поверхневому шарі, що особливо важливо для захисту литих виробів в агресивних середовищах. Серед відомих способів дифузійного легування поверхневого шару найбільшої уваги заслуговує насичення в порошкових середовищах, цей спосіб технологічно простий і не вимагає спеціального устаткування.

Проведено дослідження впливу характеру активаторів на формування структури та властивостей дифузійного титанового, хромованого, силіційованого шару. Отримано результати дослідження додаткових присадок до суміші, яка насичує, на фазовий склад, структуру та властивості дифузійного шару.

Основні дослідження виконані на сталі 25Л та сірому чавуні СЧ100. Процес дифузійного легування поверхневого шару проводили в порошкових середовищах у муфельних печах. Дифузійне насичення здійснювали в контейнерах з плавкими затворами. Суміші, які насичують, включали три основні компоненти: порошкоподібний елемент, який насичував, в якості якого використовувався відповідний феросплав; окис алюмінію та активатор. Для удосконалення складу суміші, яка насичує, використовувався симплексно-гратчастий метод планування експерименту. При цьому для кожного типу насичення задавалися межі варіювання усіх компонентів суміші, в яких проводилося насичення. Насичення виконалося в сумішах, складу яких відповідали плану - матриці. За результатами їх дослідження будувалися математичні моделі. На підставі отриманих моделей будувалися діаграми «властивість – склад суміші», що відображають залежність досліджуваної ознаки від вмісту елементів.

Структуру та фазовий склад дифузійного легованого поверхневого шару досліджували за допомогою мікроскопічного, дюрOMETричного та рентгеноструктурного аналізу.

Корозійна стійкість литих виробів в розчині 10% сірчаної кислоти визначалося ваговим методом по зменшенню маси.

Окалиностійкість оцінювалась по збільшенню маси литих виробів в процесі витримки в різних температурно-часових умовах в атмосфері повітря.

За результатами проведених досліджень встановлено, що експлуатаційні властивості литих виробів із сірого чавуну (корозійна стійкість, жаростійкість, опір зносу), можуть бути суттєво підвищені (у 1,5...3 рази) за рахунок дифузійного насичення поверхневого шару одним або декількома елементами з групи: Cr, Ti, Cd, Al, Mn, Si.

Встановлено, що рівень експлуатаційних характеристик литих виробів із сірого чавуну, підданих дифузійному легуванню поверхневого шару, визначається сукупністю параметрів насиченого шару: глибиною, фазовим складом, характером розподілу фаз, пористістю, а також структурою шару та підшару.

Серед відносно доступних солей  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$  та ін., вживаних в якості активатора, в сумішах для дифузійного легування поверхневого шару сірого чавуну, більш якісні шари забезпечують набуття високих експлуатаційних властивостей, які можна отримати при дозованому введенні в насичену суміш солей  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{NH}_4\text{F}$ .

За отриманими математичними моделями побудовано діаграми «властивість дифузійного шару – склад суміші», які дають можливість визначити оптимальний склад суміші, яка насичує, для отримання заданого рівня властивостей дифузійного шару на сірому чавуні.

Встановлено, що найбільш високий рівень експлуатаційних властивостей литих виробів із сірого чавуну досягається після хромування та титанування в сумішах зі вмістом 10...13% активаторів, на основі  $\text{NH}_4\text{Cl}$  або  $\text{NH}_4\text{F}$ . Для отримання безпористого силіційованого шару в якості активатора слід застосовувати суміш солей  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{NH}_4\text{F}$  у пропорції 1:1 при загальному їх вмісті в суміші, яка насичує, ~4% (по масі).

Встановлено, що при дифузійному титануванні оптимальна кількість хлористого кадмію в суміші, яка насичує, складає 6...10%.

При дифузійному титануванні введення алюмінію в реакційну суміш у кількості 8...10% забезпечує отримання якісного дифузійного шару, що має суцільний карбідний шар (TiC), подальше збільшення відсоткового вмісту алюмінію в суміш, яка насичує, призводить до розчинення карбідної зони в дифузійному шарі.

При дифузійному хромуванні додаткове введення в суміш, яка насичує, феромарганцю та оксиду хрому має позитивний вплив на структуру та властивості дифузійного шару.

Наявність феромарганцю в суміші, яка насичує, підвищує відносну зносостійкість дифузійного шару сталі та чавуну по відношенню до дифузійного шару, отриманого в суміші, що не містить феромарганцю.

Нова розроблена суміш, яка насичує, для дифузійного титанування, що містить поряд з основними компонентами приблизно 7%  $CdCl_2$ , забезпечує значне підвищення експлуатаційних властивостей дифузійних шарів на сірому чавуні та сталі.

На підставі проведених досліджень на ПрАТ «Бердянські жниварки» - розроблена нова суміш, яка насичує, для дифузійного титанування, що забезпечує підвищення експлуатаційних властивостей дифузійних шарів литих виробів із сірого чавуну та сталі. Враховуючи позитивні результати, отримані при дослідженні впливу титанування на корозійну стійкість литих виробів зі сталі та сірого чавуну, підтверджених актом апробації на ПрАТ «Бердянські жниварки» очікуються такі технологічні та економічні ефекти:

- можливість встановлення литих виробів, після дифузійного титанування, на діючі насоси без додаткової обробки;

- збільшення втричі терміну використання литих виробів насосів для перекачування 10% розчину сірчаної кислоти;

- орієнтовно отримано річний економічний ефект, що складає 1,8 млн грн за рік (акт апробації від 26.03.2021р. Додаток Б).

Основні положення роботи використовуються при викладанні навчальних дисциплін на кафедрі «Машин і технології ливарного виробництва» в НУ

«Запорізька політехніка». Вид та об'єм впровадження: Вплив характеру активаторів на формування структури та властивостей дифузійного титанового, хромованого силіційованого шару та вплив додаткових присадок на фазовий склад, структуру та властивості дифузійного поверхневого легованого шару використані для оновлення лекційного курсу дисциплін «Теорія металургійних процесів», «Ливарні сплави та плавка», «Теоретичні основи ливарного виробництва» для здобувачів освіти галузі знань 13 Механічна інженерія, спеціальності 136 «Металургія» освітньої програми «Ливарне виробництво чорних та кольорових металів і сплавів», спеціальності 131 «Прикладна механіка», освітньої програми «Обладнання та технології ливарного виробництва» (Додаток В).

**Ключові слова:** металургія, дифузія, легування, шари, активатори, добавки.

## **ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

### **Публікації в іноземних виданнях**

1. Kondrashova S., Saprykin E., Naumyk V. Effect of additional cadmium chloride additives to saturating mixture on the formation of diffusion titanium layer on steel and cast iron. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*. 2021. Vol. 10 Issue 03. March. P. 711-714.

### **Публікації у наукових фахових виданнях України**

2. Кондрашова С.Г., Саприкін Є.В., Наумик В.В. Вплив складу суміші, що насичує, на формування структури та властивостей дифузійного титанованого шару на сірому чавуні. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2019. № 2. С. 24-30.

3. Кондрашова С.Г., Саприкін Є.В., Наумик В.В. Вплив складу насичуючої суміші на структуру та властивості дифузійного хромованого шару на сірому чавуні. *Металознавство та обробка металів*. 2020. № 3. С. 7 – 15.

4. Кондрашова С.Г., Саприкін Є.В., Наумик В.В. Романенко О.С., Ченцова А.О. Залежність структури і властивостей дифузійного силіційованого шару на сірому чавуні від складу суміші, яка насичує. *Метал та лиття України*, 2020. т. 28. № 3. (322). С. 64 – 72.

#### **Публікації у збірниках матеріалів конференцій**

5. Кондрашова С. Г., Саприкін Є. В., Наумик В. В. Вплив складу суміші, яка насичує, на експлуатаційні властивості дифузійного металізованого поверхневого шару на сірому чавуні та сталі. *Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2020*: матеріали XII міжн. наук.-техн. конф. (Київ, 28-29 квіт. 2020 р.). Київ: НТУУ «КПІ», 2020. С. 73 – 74.

6. Кондрашова С.Г., Саприкін Є.В., Наумик В.В. Розробка високоефективного способу дифузійне легування поверхневого шару деталей хімічного устаткування з сірого чавуну і сталі. *Литво. Металургія. 2020.*: Матеріали XVI Міжн. наук.-практ. конф. (Запоріжжя, 8-10 вер. 2020 р.). Запоріжжя: ФОП Мокшанов В.В., 2020. С. 75 – 77.

7. Kondrashova S., Saprykin E., Naumyk V. Development of high effective diffusion metallization method of cast iron and steal chemical equipment parts. *«Problems of corrosion and corrosion protection of materials» Corrosion 2020*: book of abstract XV international conference (Lviv, 15-16 Oct. 2020 ), Lviv Karpenko Physical-Mechanical Institute of NAS of Ukraine, 2020. P. 69.

## SUMMARY

*Kondrashova S.G.* – Improving the processes of forming a surface corrosion-resistant layer of cast products. Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy (PhD) for specialty 136 – Metallurgy. – National University "Zaporizhzhii Politechnic" of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Zaporizhzhya, 2021.

On the basis of development of technological processes of diffusion metallization of a surface of products from gray cast iron and steel it is developed the highly effective way of drawing qualitative protective layers on machine parts of the chemical equipment that provides considerable increase of their operational resistance.

One of the most important tasks of the engineering industry at the present stage is to increase the reliability and durability of machine parts under high temperatures and pressures, corrosive environments, variable loads and so on. Ensuring of the necessary properties by creating new alloys by the volume alloying methods is not always possible or impractical from an economic or technological point of view. In addition, due to the deficiency of nickel, chromium, molybdenum and so on, the production of corrosion-resistant and scale-resistant steels is less than 1% of the total production. Therefore, in recent years, more and more attention has been paid to the development of protective layers that provide steels and alloys with increased physical, chemical and mechanical properties, which allows the task of replacing expensive high-alloy chromium-nickel steels with cheaper carbon ones. This primarily applies to coatings based on silicon, chromium, titanium, aluminium, which provide steels and alloys with increased corrosion resistance, wear resistance, heat resistance.

The protection of the surface layer by diffusion alloying is not only effective, but sometimes the only way to obtain the required properties of the product, because only in this way the absolute integrity of the layer and the high concentration of alloying

elements in the surface layer are provided, which is especially important for the protection of products in aggressive environments.

Research of influence of character of activators is conducted on forming of structure and properties of diffusive titanic, chroming silicified layer. Got results of research of additional additives to mixture which satiates, on phase composition, structure and properties of diffusive layer.

Basic researches are executed on steel and grey cast-iron. The process of the diffusive alloying of superficial layer was conducted in powder-like environments in muffle stoves. A diffusive saturation was carried out in containers with fusible breech-blocks. Mixtures which satiate included three basic components: powdery element which satiated, which a corresponding ferro-alloy was used as; oxide of aluminium and activator. For the improvement of composition of mixture which satiates, the simplex-latticed method of planning of experiment was used. Thus for each as a saturation the limits of varying of all of the tools of mixture, a saturation was conducted in which, were set. A saturation was executed in mixtures compositions of which answered a plan - matrix. On results their research mathematical models were built. On the basis of the got models diagrams were built «property is composition mixtures» which represent dependence investigated sign from content of elements.

A structure and phase composition of the diffusive alloyed superficial layer was investigated by means of microscopic, durometric and to the X-ray structural analysis.

Corrosive firmness of the poured wares in solution of 10% of sulphuric acid it was determined by a gravimetric method on a degrowth.

Scale resistance was estimated on the increase of mass of the poured wares in the process of self-control in different temperature-sentinel terms in the atmosphere of air.

According to the results of the researches, it is established that the operational properties of gray cast iron parts (corrosion resistance, heat resistance, wear resistance) can be increased (by 3...5 times) due to diffusion saturation of the surface layer by one or more elements of the group: Cr, Ti, Cd, Al, Mn, Si.

It is established that the level of performance characteristics of gray cast iron parts subjected to diffusion metallization is determined by the set of parameters of the



saturated layer: depth, phase composition, nature of phase distribution, porosity, and structure of the sublayer and layer.

Among the relatively available salts of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$ , etc. used as activator in mixtures for diffusion metallization of gray cast iron, high-quality layers that provide the acquisition of high performance properties can be obtained by dosing into a saturated mixture of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  salts.

Based on the mathematical models obtained, the "diffusion property – mixture composition" diagram are constructed, which allow to determine the optimal composition of the saturating mixture to obtain a necessary level of diffusion coating properties on gray cast iron.

It was found that the highest level of performance properties of gray cast iron parts is achieved after titanium and chromium plating in mixtures of 10...13% of activators containing  $\text{NH}_4\text{Cl}$  or  $\text{NH}_4\text{F}$ . To obtain a non-porous siliconized layer, a mixture of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $\text{NH}_4\text{F}$  salts in a 1:1 ratio should be used as the activator, with a total content of ~ 4% (by weight) of a saturating mixture.

It is established that during diffusion titanation the optimal amount of cadmium chloride in the saturating mixture is 6...10%.

During diffusion titanation, the introduction of aluminum into the reaction mixture in the amount of 8...10% provides a high-quality diffusion coating having a solid carbide layer, a further increase in the percentage of aluminum in the saturating mixture leads to the carbide zone resorption in the diffusion layer.

In diffusion chromium plating, additional introduction of ferromanganese and chromium oxide into the saturating mixture has a positive effect on the structure and properties of the diffusion layer.

The presence of ferromanganese in the saturating mixture increases the relative wear resistance coefficient of the diffusion layer for steel by, for cast iron by relative to the diffusion layer obtained in the mixture that does not contain ferromanganese.

The newly developed saturating mixture for diffusion titanation, which contains with the main components approximately 7%  $\text{CdCl}_2$ , provides a significant increase in the performance properties of diffusion coatings on gray cast iron and low carbon steel.

Based on the research conducted at PJSC Berdyansk Harvesters, a new saturating mixture for diffusion titanium has been developed, which provides an increase in the performance properties of diffusion layers of cast iron and steel products. Given the positive results obtained in the study of the effect of titanium on the corrosion resistance of cast steel and gray cast iron, confirmed by the act of testing at PJSC "Berdyansk Harvesters" the following technological and economic effects are expected:

- possibility of installation of cast products, after diffusion titanation, on operating pumps without additional processing;
- threefold increase in the service life of cast pump products for pumping 10% sulfuric acid solution;
- the estimated annual economic effect is approximately UAH 1.8 million per year (act of approbation dated March 26, 2021. Appendix B).

The main provisions of the work are used in teaching disciplines at the Department of "Machines and technologies of foundry production" at NU "Zaporizhzhya Polytechnic". Type and scope of implementation: Influence of the nature of activators on the formation of the structure and properties of the diffusion titanium, chrome-plated silicon layer. Influence of additional additives on the phase composition, structure and properties of the diffusion surface alloy layer. To update the lecture course disciplines "Theory of metallurgical processes", "Foundry alloys and smelting", "Theoretical foundations of foundry production" for students of education 13 Mechanical Engineering, specialty 136 "Metallurgy" educational program "Foundry production of ferrous and nonferrous metals and alloys" , specialty 131 "Applied Mechanics", educational program "Equipment and technologies of foundry production" (Appendix B).

## PUBLICATIONS BY THE SUBJECT OF DISSERTATION

### Articles in scientific professional editions

1. Kondrashova S., Saprykin E., Naumyk V. Effect of additional cadmium chloride additives to saturating mixture on the formation of diffusion titanium layer on steel and cast iron. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*. 2021. Vol. 10 Issue 03. March. P. 711-714.

2. Kondrashova S.G., Saprykin E.V., Naumyk V.V. The influence of the composition of the saturating mixture on the formation of the structure and properties of the diffusion titanium layer on gray cast iron. *New materials and technologies in metallurgy and mechanical engineering*. 2019. № 2. pp. 24–30.

3. Kondrashova S.G., Saprykin E.V., Naumyk V.V. Influence of the composition of the saturating mixture on the structure and properties of the diffusion chrome layer on gray cast iron. *Metallurgy and metal processing*. 2020. № 3. P. 7 - 15.

4. Kondrashova S.G., Saprykin E.V., Naumyk V.V. Influence of the composition of the saturating mixture on the structure and properties of the diffusion chrome layer on gray cast iron. *Metallurgy and metal processing*. 2020. № 3. P. 7 - 15.

### Abstracts in the materials of domestic and international conferences

5. Kondrashova S.G., Saprykin E.V., Naumyk V.V. Influence of saturating mixture composition on operational properties of diffusion metallized surface layer on gray cast iron and steel. *New materials and technologies in mechanical engineering-2020: materials of the XII int. scientific and technical conf. (Kyiv, April 28-29, 2020)*. Kyiv: NTUU "KPI", 2020. P. 73 - 74.

6. Kondrashova S.G., Saprykin E.V., Naumyk V.V. Development of a highly efficient method of diffusion alloying of the surface layer of chemical equipment parts made of gray cast iron and steel. *Casting. Metallurgy. 2020.: Materials of the XVI International scientific-practical conf. (Zaporozhye, September 8-10, 2020)*. Zaporozhye: FOP Mokshanov VV, 2020. P. 75 - 77.

7. Kondrashova S., Saprykin E., Naumyk V. Development of high effective

diffusion metallization method of cast iron and steel chemical equipment parts. *«Problems of corrosion and corrosion protection of materials» Corrosion 2020: book of abstract XV international conference (Lviv, 15-16 Oct. 2020 )*, Lviv Karpenko Physical-Mechanical Institute of NAS of Ukraine, 2020. P. 69.