

DOI:

UDC 621.785.5: 621.793.6

B.P. Sereda¹, Doctor of Tech. Sci., Prof., seredabp@ukr.net

O.P. Maksimenko¹, Prof., D.Sc., seredabp@ukr.net

A.S. Gaidaenko², General director PJSC YUZKOKS, seredabp@ukr.net

D.B. Sereda¹, Cand. Tech. Sci. seredabp@ukr.net

¹Dniprovsky State Technical University, Kamianske

²Private joint-stock company Yuzkoks, Kamianske

MODELING OF THE GASEOUS ENVIRONMENT TO OBTAIN ALUMINIZED COATINGS DOPED WITH CHROMIUM UNDER NON-STATIONARY TEMPERATURE CONDITIONS

The purpose of this work is thermodynamic modeling of obtaining alitinated coatings doped with chromium under the conditions of self-propagating high-temperature synthesis. Investigation of the mechanism of forming a protective coating on structural materials was carried out using the method of thermodynamic analysis of possible chemical reactions between the components of the system. For this purpose, the interaction of the gas saturated medium formed in the SHS process and the material was calculated. For thermodynamic analysis of the SHS process of forming alitinated coatings, we use the universal program of calculation of multicomponent heterogeneous systems TERRA, created on the basis of the ASTRA-4 program under the environment WINDOWS and worked out for high-temperature processes. Unlike traditional methods in chemical thermodynamics, methods of calculating the equilibrium parameters using Gibbs energy, equilibrium constants, and Goldberg and Vage law, the universal program of TERRA thermodynamic calculations is based on the maximum entropy principle for isolated thermodynamics. It is characterized by a maximum of entropy in terms of thermodynamic degrees of freedom, which include concentrations of system components, temperature, pressure.

Keywords: chrome; thermodynamics; modeling; synthesis; coatings; aluminum.

Метою даної роботи є термодинамічне моделювання отримання алітованих покриттів, легованих хромом, в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу. Дослідження механізму формування захисного покриття на конструкційних матеріалах проводилось методом термодинамічного аналізу можливих хімічних реакцій між компонентами системи. Для цього було розраховано взаємодію газового середовища, що утворюється в процесі СВС, і матеріалу. Для термодинамічного аналізу процесу СВС формування алітованих покриттів ми використовуємо універсальну програму розрахунку багатоконпонентних різномірних систем TERRA, створену на основі програми ASTRA-4 в середовищі WINDOWS та розроблену для високотемпературних процесів. На відміну від традиційних методів хімічної термодинаміки, методів обчислення параметрів рівноваги за допомогою енергії Гіббса, констант рівноваги та закону Гольберга та Вейге, універсальна програма термодинамічних обчислень TERRA заснована на принципі максимальної ентропії для ізольованої термодинаміки. Він характеризується максимальною ентропією з точки зору термодинамічних ступенів свободи, що включає концентрації компонентів системи, температуру, тиск.

Ключові слова: хром; термодинаміка; моделювання; синтез; покриття; алюміній.

Formulation of the problem

The study of the protective coating formation mechanism on structural materials was carried out using the method of thermodynamic analysis of possible chemical reactions between system components. For this, a calculation was made of the interaction of a gas saturated medium formed in the SHS process and the material. For the thermodynamic analysis of the SHS process of forming alitinated coatings, the universal program for calculating multicomponent heterogeneous systems TERRA, created on the basis of the ASTRA-4 program [1—5] under the WINDOWS medium, and developed for high-temperature processes, is used. In contrast to the methods traditionally used in chemical thermodynamics for calculating equilibrium parameters using Gibbs energy, equilibrium constants, and

the Goldberg and Wage mass laws, the TERRA universal thermodynamic calculation program is based on the principle of maximum entropy for isolated thermodynamic systems in equilibrium. It is characterized by a maximum of entropy in thermodynamic degrees of freedom, which include the concentration of system components, temperature, and pressure.

Analysis of recent research and publications

In the course of one SHS reaction, the thermodynamic calculation [6] of the adiabatic interaction temperature T_{ad} is grounded on the following assumption [7]: the reaction proceeds completely (with a conversion satellite of 100%) under adiabatic conditions, that is, the heat of reaction at the initial temperature T_0 ($T_0 > 298$ K) consumed by heating to T_{ad} and possibly melting products. The calculation reduces to determining the value of H_0 from the nonlinear equation of balance of enthalpy:

$$\Delta H_{T_0}(r) = \sum_r \left[\Delta H_{298}^0(r) + \int_{298}^{T_0} c_p(r) dT \right] = \Delta H_{T_{cd}}(pr) =$$

$$= \sum_{pr} \left[\Delta H_{298}^0(pr) + (1 - x_m) \int_{298}^{T_{cd}} c_p(pr_s) dT + x_m \left(\int_{298}^{T_{cr}} c_p(pr_m) dT + \Delta H_m(pr_m) + \int_{T_{cr}}^{T_{cd}} c_p(pr_m) dT \right) \right], \quad (1)$$

where H_{298}^0 — standard enthalpy of substance formation (for elements $\Delta H_{298}^0 = 0$); ΔH_m and T_m — heat and melting point; c_p — heat capacity; x_m — the mole fraction of the melt in the reaction products; r — reagent; pr — reaction products; the lower indices s and w refer to solids and melt, respectively.

As can be seen from formula (1), the value of T_{ad} is determined by the difference between the initial enthalpy of the system and its enthalpy in the equilibrium state at T_{ad} . However, this approach is valid only for a small number of reagents and possible reactions and is not suitable for multicomponent heterogeneous systems in which several competing reactions can occur simultaneously with the formation of various products. In addition, the possibility of an incomplete conversion is not taken into account in formula (1): as you know, not a single reaction proceeds completely — an equilibrium is always established between products and reagents at a certain concentration of both.

Therefore, for multiphase multicomponent systems, it is necessary to apply other methods for calculating thermodynamic equilibrium. In recent years, computer programs with thermodynamic databases (TBD) have been used for HMs, based on the search for the minimum Gibbs energy of a multiphase multicomponent system [8, 9, 10–13]. In this case, TM is reduced to searching for compounds in LDP that can be formed from the elements that make up the starting materials and determining their quantitative ratio, which corresponds to equilibrium under given conditions. For SHS processes in multicomponent systems at the Institute of Structural Macrokinetics and Problems of Materials Science of the Russian Academy of Sciences, a specialized program ISMAN-THERMO has been developed, which allows conducting HM only in adiabatic mode [10, 11]. Developed at MSTU. N.E. Bauman's universal program ASTRA-4 searches for the equilibrium composition, corresponds to the condition of a local maximum of the entropy of the system S if there are restrictions (the condition of conservation of the mass of each element and the total internal energy of the system) for a given initial composition and thermodynamic regime [12, 13].

Results

The purpose of this work is to obtain the equilibrium composition of the products of the system for alliteration during thermal self-ignition under conditions of self-propagating high-temperature synthesis. Powder saturating charge in alliteration under SHS conditions [14–20] has a chromium component, aluminum, gas transport activators, as well as titanium, chromium and silicon.

Comparative thermodynamic evaluation of copper saturation by gas and gas method determines the feasibility of using one of these methods of saturation of copper and its alloys with silicon, aluminum, titanium, chromium and nickel.

The equilibrium composition of SHS-charge in the mode of thermal auto-ignition was calculated for the system: 20% XC + 15% Al + 5% Cr + 55% Al_2O_3 + 2% NH_4I + 3 AlF_3 . For a large range of source component changes as a function of temperature.

As a result of the combustion of powder mixtures with GTA, it is possible to form a gas phase containing compounds I₂, Cl, F with the chemical elements included therein. With increasing temperature there is an increase in the number of halides (Figs. 1, 2). This confirms the possibility of transferring alloying elements to form coatings.

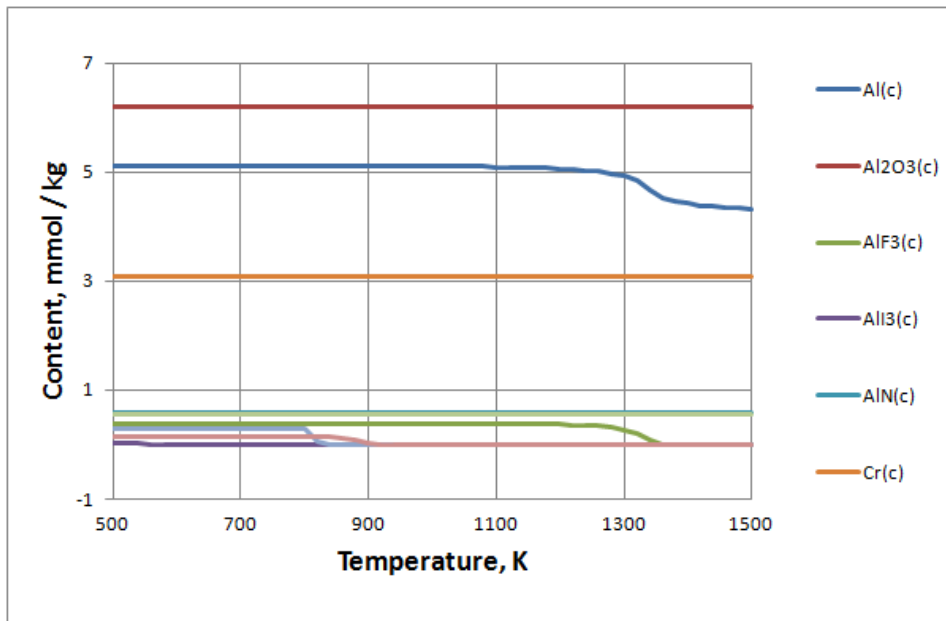


Fig. 1. The content of condensed products in the reactor, in the mode of SHS-charge for system: 20% XC + 15% Al + 5% Cr + 55% Al₂O₃ + 2% NH₄I + 3AlF₃

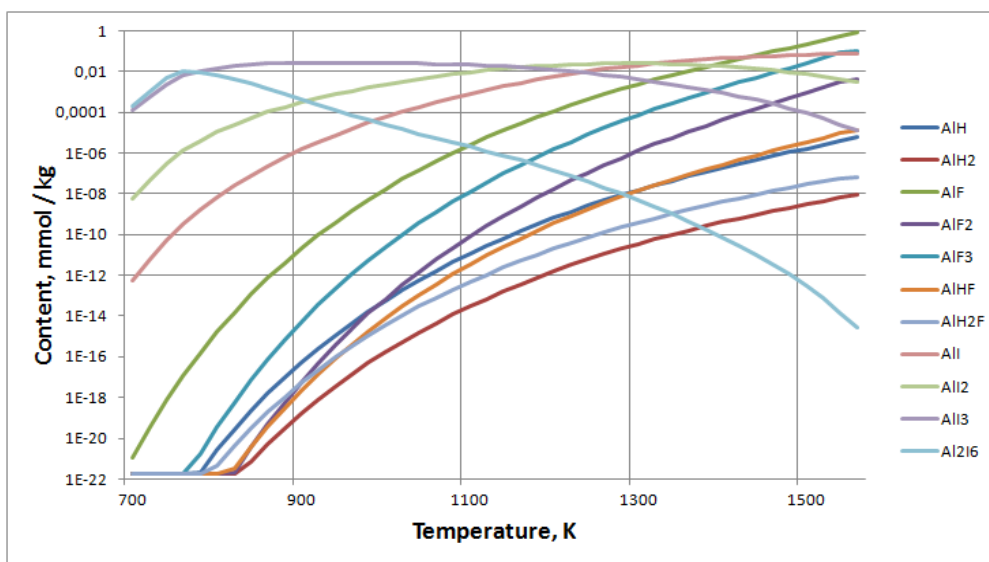


Fig. 2. The content of gaseous aluminum compounds in the reactor, in the mode of SHS-charge for the system: 20% XC + 15% Al + 5% Cr + 55% Al₂O₃ + 2% NH₄I + 3AlF₃

With increasing temperature, the number of products in the gaseous phase increases and condensed products are released. It is noteworthy that in the temperature range of 700—1600 K, the fraction of the condensed phase falls, which is due to the evaporation of the carrier. At the same time, starting at 800 K, there is a decay of reaction products, which confirms the appearance of decomposition products and a sharp increase in the number of moles of gas.

The gaseous products interacting with the elements of the powder system are transferred to the gas phase. At temperatures above 800 K, the fraction of the condensed phase is almost unchanged. This fact suggests that in the temperature range of 700—1600 K, condensed phase evolution occurs, but without changing the number of moles, which is characteristic of decay reactions, exchange with the substrate, that is, chemical element transport occurs.

The content of gaseous aluminum compounds in the reactor in the mode of self-ignition SHS-charge for the system: 20% XC + 15% Al + 5% Cr + 55% Al₂O₃ + 2% NH₄I + 3AlF₃ in the temperature range 700—1600 K is: AlH, AlH₂, AlH₃, AlF, AlF₂, AlF₃, AlHF, AlH₂F, AlI, AlI₂, AlI₃, etc. The content of chromium gas compounds: Al(c), Al₂O₃(c), AlF₃(c), AlI₃(c), AlN(c), Cr(c), Cr₂(c), CrI(c), Ti(c) and others. The content of chromium gas compounds: Cr, Cr₂, CrO, CrH, CrOH, CrF, CrF₂, CrF₃, CrI, CrI₂, CrI₃ etc., as well as the content of condensed products: Al(c), Al₂O₃(c), AlF₃(c), AlI₃(c), AlN(c), Cr(c) etc.

Conclusions

As a result of thermodynamic calculation of the equilibrium composition of the reaction products, kinematic schemes of chemical transformations in the studied systems were obtained. Condensed and gaseous compounds have been identified. It is proved that in the temperature range 700—1600 K reactions occur with condensed phase separation, but without changing the number of moles, which is characteristic of decay reactions, exchange with structural material, ie chemical transport of elements takes place.

References

- [1] Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х т. / Л. В. Гурвич, И. В. Веж, В. А. Медведев и др. – М.: Наука, 1978.
- [2] JANAF Thermochemical Tables (Third Edition). J.Phys. Chem. Ref. Data vol.14 (1985) Suppl. No.1. (см. также NIST Chemistry WebBook: <http://webbook.nist.gov>).
- [3] Edil'baev A.I. Issledovanie vozmozhnosti obezhelezivaniya margancevykh koncentratov / Vestnik Nacional'noj inzhenernoj akademii RK Almaty., 2008. – № 4. – S. 125–133.
- [4] Primenenie EHVM dlya termodinamicheskikh raschetov metallurgicheskikh processov / Sinyarev G.B., Vatolin N.A., Trusov B.G., Moiseev R.K. i dr.]. – М.: Nauka, 1982. – 263 p.
- [5] Zmij V.I., Ruden'kij S.G. Osobennosti vakuumnogo aktivirovannogo diffuzionnogo nasyshcheniya metallov: termodinamika, mekhanizm i kinetika. *Metallofizika i novejschie tekhnologii.*, 1998. – № 10. – P. 69–75.
- [6] Lovshenko F.G., Lovshenko G.F., Hina B.B, Lovshenko 3.M., Lozikov I.A. Termodinamicheskoe modelirovanie geterogennogo vzaimodejstviya pri mekhanicheskom legirovanii v sistemah na osnove medi. *Vestnik Belorussko-Rossijskogo universiteta.*, 2012. № 1(34). P. 23–35.
- [7] Primenenie EHVM dlya termodinamicheskikh raschetov metallurgicheskikh processov / G. B. Sinya-r v [i dr.]. – М.: Nauka, 1982. – 264 p.
- [8] Mason, P., Mignanelli M. Modeling thermodynamic processe. *Advanced Materials and Processes.*, 1998. Vol. 153, №. 4. P. 21–24.
- [9] Shiryayev, A. Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach / A. Shiryayev // International Journal of SHS. 1995. № 4. P. 351–362.
- [10] Barin, I., O. Knacke, Kubashevski O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Supplement. – Berlin: Springer-Verlag, 1977. – 243 p.
- [11] Термодинамические свойства неорганических веществ: справочник / У.Д. Верытин [и др.]: Atomizdat, 1965. – 460 p.
- [12] Термические константы веществ / Под ред. В.И. Глушко М. VINITI, 1979 – 197 p.
- [13] Термодинамические свойства индивидуальных соединений / Под ред. В. И. Глушко. – М.: Nauka, 1982. – Т. Barin, I. Thermochemical Data of Pure Substances. Third Edition. – New York: VCH Publishers, Inc., 1995. – 2003 p.

- [14] Sereda B., Kryglyak I., Sereda D. Production of highly effective SHS coatings operating in oxidizing and corrosive environments *Material science and technology – 2017. Pittsburgh. Pennsylvania USA. 2017. P.424–429*
- [15] Sereda B., Kovalenko A., Kryglyak I., Sereda D. Simulation and modeling of metallurgical phenomena produced on pressing in SHS-condition. *Material science and technology – 2017. Pittsburgh. Pennsylvania USA. 2017. P.727–732*
- [16] Sereda B., Sereda D. Establishment of the relationship between the microstructure characteristics and the heat resistance of silicate coatings obtained under SHS conditions. *Material science and technology – 2017. Pittsburgh. Pennsylvania USA. 2017. P.412–416*
- [17] Sereda B., Sereda D. Corrosion Resistance and Mechanical Properties Zinc Coating Sheet Steels, Received in Conditions of Self-propagating High Temperature Synthesisю. *Material science and technology – 2016. Salt Lake City, Utah USA 2016. P.825–829.*
- [18] 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. Salt Lake City, Utah USA 2016. P.931–934.*
- [19] Sereda B., Sereda D. Modeling deformation in material processing and laws of phasic by SHS pressing intermetallics alloys. *Material science and technology. Columbus. Ohio, USA 2015. P.611–617.*
- [20] Sereda B., Sereda D. Advanced Chromoaluminizing Coatings for Wear and Heat-resistance on Composite Materials under SHS. *Material science and technology – 2015. Columbus, OH, USA. 1821p, P.229–232.*

МОДЕЛЮВАННЯ ГАЗОВОГО СЕРЕДОВИЩА ДЛЯ ОТРИМАННЯ АЛІТОВАНИХ\ ПОКРИТТІВ, ЛЕГОВАНИХ ХРОМОМ ПРИ НЕСТАЦІОНАРНИХ ТЕМПЕРАТУРНИХ УМОВАХ

Серета Б.П., Максименко О.П., Гайдаєнко О.С., Серета Д.Б.

Реферат

Для термодинамічного аналізу СВС-процесу формування алітованих покриттів використовується універсальна програма розрахунку багатокомпонентних гетерогенних систем TERRA, створена на основі програми АСТРА-4 під середовище WINDOWS і відпрацьована для високотемпературних процесів. На відміну від традиційних у хімічній термодинаміці методів розрахунків параметрів рівноваги з використанням енергії Гиббса, констант рівноваги та закону діючих мас Гольдберга і Ваге, універсальна програма термодинамічних розрахунків TERRA, базується на принципі максимуму ентропії для ізольованих термодинамічних систем, що перебувають у стані рівноваги. Дослідження механізму формування захисного покриття на конструкційних матеріалах здійснювали, використовуючи метод термодинамічного аналізу можливих хімічних реакцій між компонентами системи. Для цього був виконаний розрахунок взаємодії газового насичуючого середовища, що утворюється в матеріалі при СВС-процесі. Воно характеризується максимумом ентропії щодо термодинамічних ступенів свободи, до яких відносяться концентрації компонентів системи, температура, тиск.

Зі збільшенням температури кількість продуктів в газоподібній фазі зростає і виділяються конденсовані продукти. Характерно, що в області температур 700–1600 К частка конденсованої фази падає, що пов'язано з випаровуванням носія. Одночасно, починаючи з температури 800 К, відбувається розпад продуктів реакції, що підтверджує поява продуктів розкладання і різке збільшення кількості молей газу. Газоподібні продукти, взаємодіють з елементами порошкової системи переводять в газову фазу. При температурах вище 800 К частка конденсованої фази практично не змінюється. Цей факт дає підставу припустити, що в температурному інтервалі 700–1600 К відбуваються реакції з виділенням конденсованої фази, але без зміни числа молей, що характерно для реакцій розпаду, обміну з підкладкою, тобто по суті відбувається хімічний транспорт елементів.

Вміст газоподібних сполук алюмінію в реакторі в режимі теплового samozапалювання СВС–шихти для системи: 20% XC + 15% Al + 5% Cr + 55% Al₂O₃ + 2% NH₄I + 3AlF₃

В діапазоні температур 700–1600 К є: AlH, AlH₂, AlH₃, AlF, AlF₂, AlF₃, AlHF, AlH₂F, AlI, AlI₂, AlI₃, і ін. Вміст газоподібних сполук хрому: Al(c), Al₂O₃(c), AlF₃(c), AlI₃(c), AlN(c), Cr(c), Cr₂(c), CrI(c), Ti(c), та ін. Вміст газоподібних сполук хрому: Cr, Cr₂, CrO, CrH, CrOH, CrF, CrF₂, CrF₃, CrI, CrI₂, CrI₃ і ін., а також вміст конденсованих продуктів: Al(c), Al₂O₃(c), AlF₃(c), AlI₃(c), AlN(c), Cr(c) і ін.

В результаті термодинамічного розрахунку рівноважного складу продуктів реакції отримано кінематичні схеми хімічних перетворень у досліджуваних системах. Визначено конденсовані та газоподібні сполуки. Доказано, що в температурному інтервалі 700–1600 К відбуваються реакції з виділенням конденсованої фази, але без зміни числа молей, що характерно для реакцій розпаду, обміну з конструкційним матеріалом, тобто відбувається хімічний транспорт елементів.

Література

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. – М: Наука, 1978.
2. JANAF Thermochemical Tables (Third Edition). J.Phys. Chem. Ref. Data vol.14 (1985) Suppl. No.1. (см. также NIST Chemistry WebBook: <http://webbook.nist.gov>).
3. Едильбаев А.И. Исследование возможности обезжелезивания марганцевых концентратов / Вестник Национальной инженерной академии РК Алматы., 2008. – № 4. – С. 125–133.
4. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / [Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Р.К. и др.]. – М.: Наука, 1982. –263 с.
5. Змий В.И., Руденький С.Г. Особенности вакуумного активированного диффузионного насыщения металлов: термодинамика, механизм и кинетика. *Металлофизика и новейшие технологии*. 1998 – № 10. – С. 69–75.
6. Ловшенко Ф.Г., Хина Б.Б., Ловшенко З.М., Лозиков И.А. Термодинамическое моделирование гетерогенного взаимодействия при механическом легировании в системах на основе меди Вестник Белорусско-Российского университета. 2012. – № 1(34). – С. 23–35.
7. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г.Б. Синярев в [и др.]. – М.: Наука, 1982. 264 с.
8. Mason, P. Mignanelli M. Modeling thermodynamic processes. *Advanced Materials and Processes.*, 1998. Vol. 153, №. 4. . 21–24.
9. Shiryaev, A. Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach. *International Journal of SHS*. 1995. № 4. P. 351–362.
10. Varin, I., O. Knacke, O. Kubashevski *Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Supplement.* – Berlin: Springer-Verlag, 1977. 243 p.
11. Термодинамические свойства неорганических, веществ: справочник / У.Д. Верятин [и др.]. – Атомиздат, 1965. – 460 с.
12. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко М. ВИНТИ, 1979–197 с.
13. Термодинамические свойства индивидуальных соединений /Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1982. – Т. Varin, I. *Thermochemical Data of Pure Substances / I. Varin // Third Edition.* – New York: VCH Publishers, Inc., 1995. Sereda D., 2003 p.
14. Sereda B., Kryglyak I., Sereda D. Production of highly effective SHS coatings operating in oxidizing and corrosive environments. *Material science and technology – 2017. Pittsburgh. Pennsylvania USA. 2017.* P.424–429
15. Sereda B., Kovalenko A., Kryglyak I., Sereda D. Simulation and modeling of metallurgical phenomena produced on pressing in SHS-condition. *Material science and technology - 2017. Pittsburgh. Pennsylvania USA. 2017.* P.727–732
16. Sereda B., Sereda D. Establishment of the relationship between the microstructure characteristics and the heat resistance of silicate coatings obtained under SHS conditions. *Material science and technology – 2017. Pittsburgh. Pennsylvania USA. 2017.* – P.412–416

17. Sereda B., Sereda D. Corrosion Resistance and Mechanical Properties Zinc Coating Sheet Steels, Received in Conditions of Self-propagating High Temperature Synthesis *Material science and technology- 2016. Salt Lake City, Utah USA 2016.* – P.825–829.
18. 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. Salt Lake City, Utah USA 2016.* – P.931–934.
19. Sereda B., Sereda D. Modeling deformation in material processing and laws of phasic by SHS pressing intermetallics alloys *Material science and technology. Columbus. Ohio, USA 2015.* – P.611–617.
20. Sereda B., Sereda D. Advanced Chromoaluminizing Coatings for Wear and Heat-resistance on Composite Materials under SHS. *Material science and technology-2015. Columbus, OH, USA.* – 1821p., P.229–232.