

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ
НАСЫЩЕНИЯ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЙ
ТЕРМОДИФУЗИОННОГО ЦИНКОВАНИЯ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО
ПЛАНИРОВАНИЯ**

В.М. КОНСТАНТИНОВ, д-р техн. наук, **И.А. БУЛОЙЧИК**,
Н.М. БАРАНКЕВИЧ

Белорусский национальный технический университет

Определены оптимальные режимы нанесения антикоррозионных цинковых покрытий, полученных в порошковых насыщающих средах, с использованием методов математического планирования. На основании проведенных расчетов с использованием метода Бокса-Уилсона в выбранных интервалах варьирования установлены наиболее значимые факторы, влияющие на коррозионную стойкость оцинкованной стали.

Ключевые слова: антикоррозионные цинковые покрытия, порошковые насыщающие среды, метод математического планирования.

**DETERMINATION OF OPTIMAL SATURATION CONDITIONS
WHEN IMPLEMENTING THERMODIFUSION GALVANIZING
TECHNOLOGIES USING METHODS OF MATHEMATICAL
PLANNING**

V.M. KONSTANTINOV, Dr. of Engineering Sciences, **I.A. BULOICHYK**,
N.M. BARANKEVICH

Belarusian National Technical University

The optimal saturating modes were established for obtaining zinc anticorrosive coatings using methods of mathematical experiment planning. Based on the Box–Wilson design for the chosen variation interval there were estimated the most significant factors that affect the corrosion resistance of zinc anticorrosive layers on steel.

Keywords: anti-corrosion zinc coatings, powder saturating media, mathematical planning method.

На современном этапе развития процессов диффузионного цинкования особое внимание уделяется повышению эффективности

использования насыщающих смесей и расплава цинка с учетом снижения энерго- и ресурсоемкости технологии [1–3]. В связи с этим вопросы оптимизации используемых ресурсов в процессах цинкования приобретают особую актуальность. Определение оптимальных условий насыщения позволит снизить потребление энергии, расход материалов и времени обработки изделий при реализации технологий цинкования в порошковых насыщающих средах.

Для определения оптимальных условий насыщения в порошковых смесях на образцах из углеродистой стали (Ст.3) использовали математическое планирование эксперимента (метод Бокса-Уилсона).

В качестве независимых переменных (факторов), влияющих на коррозионную стойкость диффузионного слоя при насыщении в порошковой смеси, выбраны: X_1 – температура насыщения, °С; X_2 – время насыщения, ч; X_3 – содержание ZnO в смеси, %.

Параметром оптимизации (Y) являлась потеря массы образца (г/м^2), определяемая по методике как среднее арифметическое значение 3-х параллельных опытов. Испытания на коррозионную стойкость проводили в среде 3%-го водного раствора NaCl с добавлением 6 г/л гидроперита в течение 200 ч.

Основываясь на предварительно проведенных коррозионных испытаниях, в качестве основного уровня был выбран режим цинкования при 550 °С и 1 ч выдержки. Такой выбор обоснован тем, что несмотря на минимальную потерю массы образцов, оцинкованных при 600 °С и 1 ч выдержки, данные покрытия скалываются при небольшом приложении механической нагрузки (толщина хрупкой Γ -фазы для данных покрытий максимальна среди испытываемых). Исследуемые факторы представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Матрица планирования

Характеристика	Факторы			Параметр оптимизации
	$t, \text{ }^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ ч}$	ZnO, %	Потеря массы, г/м^2
Код	X_1	X_2	X_3	Y
Основной уровень (0)	550	2	10	–
Интервал варьирования (Δx_i)	50	1	5	–
Верхний уровень (+1)	600	3	15	–
Нижний уровень (–1)	500	1	5	–

На первом этапе планирования необходимо было построить линейную модель типа:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot x_i. \quad (4)$$

В полном факторном плане 2^3 эффект взаимодействия $X_1X_2X_3$ приравняли фактору X_4 ($X_4 = X_1X_2X_3 = 1$ – определяющий контраст) и получили матрицу планирования для четырех факторов типа 2^{4-1} (дробный факторный план) ДФЭ. При ДФЭ нельзя отдельно оценить главные эффекты, что в данном случае и не требовалось. Опыты проводились рандомизировано по времени. Для определения дисперсии опыта трижды повторили опыт на основном уровне (9–11, см. таблицу 2).

Таблица 2 – Результаты эксперимента для стали Ст3

Опыты	Фиктивная переменная X_0	Факторы				Параметр оптимизации Y , г/м ²
		X_1	X_2	X_3	$X_4 = X_1X_2X_3$	
1	+	+	–	–	–	16
2	+	–	+	–	–	14
3	+	–	–	+	–	10
4	+	–	–	–	+	11
5	+	+	+	–	+	24
6	+	+	–	+	+	15
7	+	+	+	+	–	22
8	+	–	+	+	+	13
9	–	0	0	0	0	13
10	–	0	0	0	0	17
11	–	0	0	0	0	16

Дисперсию считали по формуле:

$$S_y^2 = \frac{\sum_{l=1}^{n_0} (Y_{0l} - \bar{Y}_0)^2}{f_1}, \quad (5)$$

где Y_{0l} – результат l -го опыта на основном уровне; \bar{Y}_0 – среднее арифметическое значение Y во всех опытах на основном уровне; $f_1 = n_0 - 1$ – число степеней свободы.

Для этого составили таблицу 3:

Таблица 3 – Расчетная таблица для определения S_y^2

Опыт	Y_{0l}	$ Y_{0l} - \bar{Y}_0 $	ΔY_l^2
9	13	2,33	5,43
10	16	1,67	2,79
11	17	0,67	0,45
	$\bar{Y}_0 = 15,33$		$\sum \Delta Y_i^2 = 8,67$

Тогда:

$$S_y^2 = \frac{\sum \Delta Y_i^2}{f_1} = \frac{8,67}{2} = 4,335 ; S_y = \pm 2,08.$$

После расчета ошибки эксперимента приступили к расчету коэффициентов модели по формуле:

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^N X_{i_u} \cdot Y_u}{N}, \quad (6)$$

где i – номер фактора; u – номер опыта; N – число опытов в матрице.

$$b_0 = 1/8 [16 \cdot (+1) + 14 \cdot (+1) + 10 \cdot (+1) + 11 \cdot (+1) + 24 \cdot (+1) + 15 \cdot (+1) + 22 \cdot (+1) + 13 \cdot (+1)] = 15,625;$$

$$b_1 = 1/8 [16 \cdot (+1) + 14 \cdot (-1) + 10 \cdot (-1) + 11 \cdot (-1) + 24 \cdot (+1) + 15 \cdot (+1) + 22 \cdot (+1) + 13 \cdot (-1)] = 5;$$

$$b_2 = 1/8 [16 \cdot (-1) + 14 \cdot (+1) + 10 \cdot (-1) + 11 \cdot (-1) + 24 \cdot (+1) + 15 \cdot (-1) + 22 \cdot (+1) + 13 \cdot (+1)] = 2,625;$$

$$b_3 = 1/8 [16 \cdot (-1) + 14 \cdot (-1) + 10 \cdot (+1) + 11 \cdot (-1) + 24 \cdot (-1) + 15 \cdot (+1) + 22 \cdot (+1) + 13 \cdot (+1)] = -0,625;$$

$$b_4 = 1/8 [16 \cdot (-1) + 14 \cdot (-1) + 10 \cdot (-1) + 11 \cdot (+1) + 24 \cdot (+1) + 15 \cdot (+1) + 22 \cdot (-1) + 13 \cdot (+1)] = -1,375;$$

В результате получена предварительная математическая модель процесса:

$$Y = 15,625 + 5 X_1 + 2,625 X_2 - 0,625 X_3 - 1,375 X_4. \quad (7)$$

Провели проверку адекватности модели. Для этого провели статистический анализ полученной модели. Проверили статистическую значимость коэффициентов регрессии данной модели. Коэффициент считается статистически значимым, если его абсолютная величина больше доверительного интервала Δb_i , который определяли по формуле:

$$\Delta b_i = \pm t \cdot S_{b_i}, \quad (8)$$

где t – критерий Стьюдента; S_{b_i} – среднеквадратичная ошибка в определении коэффициентов регрессии.

Дисперсию коэффициентов регрессии определили из выражения:

$$S_{b_i}^2 = \frac{S_y^2}{N}, \quad (9)$$

$$S_{b_i} = \sqrt{\frac{S_y^2}{N}} = \sqrt{\frac{4,335}{8}} = 0,736.$$

Для $\alpha = 0,05$ и $f_1 = 2$ $t_{\alpha, f_1} = 2,78$, т.е. $\Delta b_i = 2,78 \cdot 0,736 = 2,05$.

Таким образом, окончательно полученное уравнение имеет вид:

$$Y = 15,625 + 5 X_1 + 2,625 X_2. \quad (10)$$

Уравнение (10) проверяют на адекватность. Для этого по полученной модели определяют расчетные значения параметра оптимизации ($Y^{\text{расч}}$):

$$Y_1^{\text{расч}} = 15,625 + 5 \cdot (+1) + 2,625 \cdot (-1) = 18;$$

$$Y_2^{\text{расч}} = 15,625 + 5 \cdot (-1) + 2,625 \cdot (+1) = 13,25;$$

$$Y_3^{\text{расч}} = 15,625 + 5 \cdot (-1) + 2,625 \cdot (-1) = 8;$$

$$Y_4^{\text{расч}} = 15,625 + 5 \cdot (-1) + 2,625 \cdot (-1) = 8;$$

$$Y_5^{\text{расч}} = 15,625 + 5 \cdot (+1) + 2,625 \cdot (+1) = 23,25;$$

$$Y_6^{\text{расч}} = 15,625 + 5 \cdot (+1) + 2,625 \cdot (-1) = 18;$$

$$Y_7^{\text{расч}} = 15,625 + 5 \cdot (+1) + 2,625 \cdot (+1) = 23,25;$$

$$Y_8^{\text{расч}} = 15,625 + 5 \cdot (-1) + 2,625 \cdot (+1) = 13,25.$$

Дисперсию неадекватности ($S_{\text{неад}}^2$) определяли с использованием данных, представленных в таблице 4 по формуле:

$$S_{\text{неад}}^2 = \frac{\sum_{u=1}^N (Y_{u_{\text{нфсх}}} - Y_{u_{\text{эксп}}})^2}{N - K} = \frac{\sum_{u=1}^N \Delta y^2}{N - K} = \frac{28,75}{4} = 7,188, \quad (11)$$

где $N = 8$, $K = 4$.

Расчетное значение F – критерия (критерия Фишера) определяли по формуле:

$$F_{f_2, f_1}^{\text{расч}} = \frac{S_{\text{неад}}^2}{S_y^2} = \frac{7,188}{4,335} = 1,66, \quad (12)$$

где $f_1 = 2$, $f_2 = 4$; $F_{f_2, f_1}^{\text{табл}} = 19,25$.

Таблица 4 – Расчетная таблица для определения дисперсии неадекватности

Опыт	Значения Y :		$ \Delta Y $	ΔY^2
	экспериментальные	расчетные		
1	16	18	2	4,0000
2	14	13,25	0,75	0,5625
3	10	8	2	4,0000
4	11	8	3	9,0000
5	24	23,25	0,75	0,5625
6	15	18	3	9,0000
7	22	23,25	1,25	1,5625
8	13	13,25	0,25	0,0625
				$\sum \Delta Y^2 = 28,75$

Поскольку $F_{f_2, f_1}^{\text{расч}} < F_{f_2, f_1}^{\text{табл}}$, гипотеза об адекватности уравнения (10) не отвергается. Уравнением можно пользоваться для описания полученных результатов и для поиска направления движения по градиенту к оптимуму.

Из полученного уравнения регрессии (10) следует, что в выбранных интервалах варьирования факторов наиболее сильно на коррозионную стойкость цинкового слоя на образцах из стали Ст.3 влияют температура и время насыщения ($B_1 = 5$; $B_2 = 2,625$). Увеличение значений температуры и времени насыщения приводит к снижению коррозионной стойкости цинкового слоя (B_1 и B_2 – положительные). Содержание ZnO в составе насыщающей смеси в выбранных интервалах их варьирования практически не влияет на коррозионную стойкость цинкового слоя (B_3 – статистически незначим). Графические результаты представлены на рисунке 1.

Следующим этапом исследования являлся поиск области оптимума с помощью опытов крутого восхождения. Для этого определяли величину «шага» изменения статистически значимых факторов.

В качестве «единичного шага» по температуре насыщения выбрали величину 15 °С. «Шаг» для времени насыщения получали пропорционально произведению $b_i \cdot \Delta x_i$.

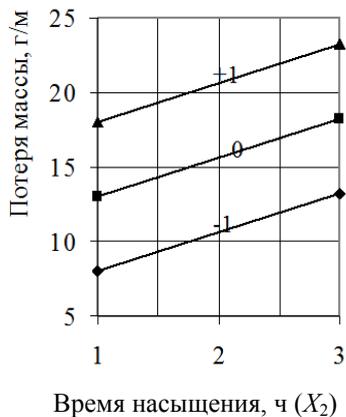
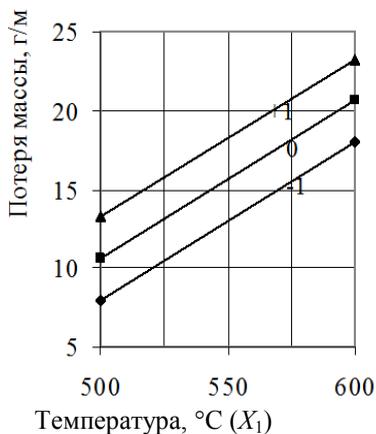


Рисунок 1 – Зависимость потери массы образцов (в г/м²) от температуры (X_1) и времени (X_2) насыщения

Опыты крутого восхождения приведены в таблице 5. Незначительный фактор X_3 стабилизирован на основном уровне.

Таблица 5 – Крутое восхождение по градиенту линейной модели

Характеристика	Факторы			Потеря массы, г/м ²
	Температура насыщения, °C (X_1)	Время насыщения, ч (X_2)	Содержание ZnO, % (X_3)	
1	2	3	4	5
b_i	+5	+2,625	-0,625	–
Δx_i	50	1	5	–
$b_i \cdot \Delta x_i$	+250	+2,625	–	–
Шаг	+15	+0,16	–	–
Округленный шаг	+15	+0,20	–	–
Основной уровень	550	2	10	15
Опыты 12	565	2,2	10	19
13	580	2,3	10	20
14	595	2,5	10	22

Окончание таблицы 5

1	2	3	4	5
15	610	2,7	10	25
16	625	2,9	10	28
17	640	3,1	10	29
18	655	3,3	10	Налипание смеси на образец

Минимальными потерями массы в процессе коррозионных испытаний обладает диффузионный слой, полученный в смеси, содержащей 10 % ZnO, при температуре насыщения 550 °С и времени 2 ч (основной уровень).

Следует заметить, что цинковые покрытия, полученные в результате опытов 15–18 достаточно хрупкие и легко скалываются. При проведении опыта 17 замечено комкование смеси, а при проведении опыта 18 – произошло комкование смеси и его налипание на образец.

На основании проведенных расчетов установлено, что в выбранных интервалах варьирования факторов наиболее сильно на коррозионную стойкость цинкового слоя на стали Ст.3 влияет температура ($B_1 = 5$), затем время насыщения ($B_2 = 2,625$): увеличение их значений ведет к увеличению потери массы после коррозионных испытаний (B_1 и B_2 – положительные). Содержание ZnO в составе насыщающей смеси в выбранных интервалах их варьирования практически не влияет на коррозионную стойкость цинкового слоя (B_3 – статистически незначим).

Установлено, что выбранный основной уровень является оптимальным: получение диффузионного слоя в смеси содержащей 10 % ZnO при температуре насыщения 550 °С и длительности 2 ч. Поиск области оптимума с помощью опытов крутого восхождения показал ухудшение результатов в процессе эксперимента.

Проведенные расчеты позволяют разработать насыщающие смеси, позволяющие формировать цинковые слои достаточной толщины для обеспечения необходимых параметров коррозионной стойкости с учетом экономии порошковой насыщающей смеси при оптимальном времени насыщения обрабатываемой поверхности.

Список литературы

1. **Проскуркин, Е.В.** Защитные цинковые покрытия: сопоставительный анализ свойств, рациональные области применения / Е.В. Проскуркин // Технический альманах «Оборудование». – 2005. – № 3. – С. 66–71.

2. **Understanding** corrosion via corrosion product characterization: I. Case study of the role of Mg alloying in Zn–Mg coating on steel / P. Volovitch [et al.] // Corrosion Science. – 2009 – Vol. 51. – P. 1251–1262.

3. **Some aspects** of sherardizing implementation during anticorrosive defence of heat-treated metal parts [Электронный ресурс] / V.M. Konstantinov, I.A. Buloichyk. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering № 71, 2015 Article ID: 012063. – Режим доступа: <http://iopscience.iop.org/1757-899X/71/1/012063>. – Дата доступа: 08.05.17.

References

1. **Proskurkin, E.V.** *Zashchitnye cinkovye pokrytiya: sopostavitel'nyj analiz svojstv, racional'nye oblasti primeneniya* [Protective zinc coatings: comparative analysis of properties, rational applications] / E.V. Proskurkin // *Tekhnicheskij al'manah «Oborudovanie» = Technical almanac «Equipment»*. – 2005. – No. 3. – P. 66–71.

2. **Understanding** corrosion via corrosion product characterization: I. Case study of the role of Mg alloying in Zn–Mg coating on steel / P. Volovitch [et al.] // Corrosion Science. – 2009 – Vol. 51. – P. 1251–1262.

3. <http://iopscience.iop.org/1757-899X/71/1/012063>.

Поступила 23.09.2020

Received 23.09.2020