

## PROTECȚIA ARMĂTURILOR METALICE CU ACOPERIRI SILICATICE CU IMPULSURI DE LUMINĂ INCOERENTĂ

**CROITORU Gheorghe, dr. inginer, Ministerul Dezvoltării  
Regionale și Construcțiilor, RM,  
e-mail: ghe.croitoru@mail.ru**

### **Rezumat**

*În articol se prezintă o metodă de protecție a armăturilor metalice cu acoperire din silicagel, tratat cu lumină incoerentă care constă în saturația difuzională a suprafeței metalului cu siliciu. Se studiază structura superficială a stratului de protecție obținut, în urma difuziei siliciului în stratul superficial al armăturilor.*

*Pentru determinarea coeficientului de difuziune  $D$  s-a folosit metoda grafică Matano. Se prezintă o ecuație de difuziune rezolvată printr-o metoda numerică.*

**Cuvinte cheie:** armături metalice, metoda grafică Matano.

### **Резюме**

*В работе представлен метод для защиты стальной арматуры, покрытой силикагелем, обработанного некогерентным излучением света, который состоит в диффузионном насыщении поверхности металла кремнием. Исследована поверхностная структура покрытия, полученного после диффузии кремния в слое арматуры.*

*Для определения коэффициента диффузии  $D$  был использован метод Матано. Представлено уравнение диффузии, рассчитанное численным методом.*

**Ключевые слова:** стальная арматура, метод Матано.

### **Abstract**

*The article presents a method for the protection of steel reinforcements coated with silica gel, treated with incoherent light, which is the saturation diffusional surface of silicon metal. Study the surface structure of the coating obtained after the silicon diffusion layer of reinforcement.*

*To determine the diffusion coefficient  $D$  graphics was used Matano method. It shows a diffusion equation solved by numerical method.*

**Keywords:** steel reinforcement, Matano method.

### **Introducere**

Depunerea silicagelului și tratarea succesivă cu impulsuri de lumină incoerentă, la temperaturi de 950–1100 °C, este de fapt o tratare termo-chimică, care constă în saturația difuzională a suprafeței metalului cu siliciu [1].

Siliciul cristalizează în sistemul cub cu fețe centrate cu distanța dintre atomi de 5.4 Å și se topește la 1430°C având densitatea de 2.53 g/cm<sup>3</sup>.

Diagrama de echilibru termic Fe-Si prezintă următoarele particularități semnificative:

- siliciul este un element alfa. Domeniul  $\gamma$  formează o buclă închisă în soluție solidă  $\alpha$ . La conținutul de 1.7% Si, transformarea  $\alpha$ - $\gamma$  dispare și aliajele cu peste 1.7% Si au structura de solidificare feritică.

Fierul și siliciul nu formează o serie continuă de soluții solide, de asemenea nu formează carburi în oțel. Efectul siliciului în aliajele Fe-C constă în deplasarea conținutului de carbon, măbind domeniul. Siliciul se dizolvă în cementită influențând grafitizarea carbonului.

Influența siliciului asupra proprietăților chimice ale oțelului se manifestă prin:

- stratul de oxid, format pe oțelurile cu siliciu, este îmbogățit în siliciu (sub forma  $\text{SiO}_2$ ), manifestând o acțiune protectoare împotriva coroziunii. Oțelul se acoperă cu o crustă oxidică superficială și această crustă de oxid aderă puternic la masa de bază, fiind subțire (maxim 0.5 mm);

- aliajele Fe-Si cu 15% Si în stratul superficial prezintă o foarte bună rezistență la apa salină, la acizi  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , etc., la temperatura camerei și la temperaturi înalte, datorată crustei de silice protectoare [2].

Conținutul de siliciu, în stratul superficial al oțelurilor, poate atinge valori foarte ridicate, de peste 40%, dar se

limitează, în general, la maxim 10-15% prin silicizare. Adâncimea stratului fiind de ordinul milimetrilor.

La saturarea difuzională a materialului metalic distribuția componentului de saturare se supune ecuațiilor transferului de căldură concomitent cu ecuația de difuzie [3], care la

$$\frac{\partial \cdot T}{\partial \cdot y} = \frac{\partial \cdot T}{\partial \cdot z} = 0, \quad \frac{\partial \cdot C}{\partial \cdot y} = \frac{\partial \cdot C}{\partial \cdot z} = 0$$

au forma 
$$\frac{\partial \cdot T}{\partial \cdot \tau} = \frac{\partial}{\partial \cdot x} \left( a \frac{\partial \cdot T}{\partial \cdot x} \right) \quad (1)$$

în care 
$$\frac{\partial \cdot C}{\partial \cdot \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial \cdot x^2} + A(x, T) \frac{\partial \cdot C}{\partial \cdot x} + B(x, T) \cdot c; \quad (2)$$

$$A(x, T) = \frac{\partial \cdot D}{\partial \cdot x} + \frac{Dq}{T^2} \cdot \frac{\partial \cdot T}{\partial \cdot x}; \quad (3)$$

$$B(x, T) = \frac{q}{T^2} \cdot \frac{\partial \cdot T}{\partial \cdot x} \cdot \frac{\partial \cdot D}{\partial \cdot x} + \frac{Dq}{T^2} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial \cdot x^2} - \frac{2qD}{T^3} \left( \frac{\partial \cdot T}{\partial \cdot x} \right) \quad (4)$$

în care:

$a$  - coeficient de conductivitate termică;

$T$  - temperatura;

$x$  - coordonata;

$\tau$  - timpul;

$c$  - concentrația componentului de difuzie  
(difuzantului);

$D$  - coeficient de difuzie;

$q$  - căldura de transfer;

$A$  și  $B$  – coeficienții Einstein, corespunzător pentru iradierea spontană și absorbție. Conform ecuațiilor (1)-(4), fenomenul de difuzie este în funcție de temperatură, gradientul de temperatură, de raportul căldurii de transfer și energia de activare a difuziei [4], semnul căldurii de transfer, valorile constantelor termo-fizice ale materialului și aliajului, format după prelucrare.

Concentrația elementului, care difuzează după prelucrarea cu un impuls este determinată de ecuațiile (1) și (2). Ecuația (1) se aplică pentru sursa momentană de energie termică [5]. La deplasarea probei prelucrate în raport cu fluxul luminos [6], cu viteza  $v$  distribuția temperaturii în bara de oțel poate fi exprimată prin relația:

$$T = T_0 \exp[-\theta(y - vt)^2], \quad (5)$$

în care:

$T_0$  - temperatura pe suprafață, la intersecția cu fluxul de lumina;

$\theta$  - factor de corectare.

Această relație servește drept condiție limită pentru calculul variației de temperatură, conform ecuației (1) și variației de concentrație a substanței de difuzie conform ecuației (2).

### **Rezultate experimentale. Interpretări.**

Silicagelul de compoziție 35%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ +15%  $\text{SiC}$ +28% $\text{NaCl}$ +22%  $\text{BaCl}_2$  a fost depus pe bare de oțel A300 și A400 în câmp electrostatic. Adaosurile de  $\text{NaCl}$  și  $\text{BaCl}_2$  măresc activitatea topiturii. Pentru a face o comparație, o parte din probele acoperite au fost introduse în cuptor și încălzite până la  $1000^\circ\text{C}$  timp de 2 ore, iar altă parte din probe, tratate cu flux de lumină incoerentă, la aceeași temperatură, cu durata impulsului de  $10^{-3}$  s. Grosimea inițială a straturilor depuse a fost de 230 - 250  $\mu$ .

Ca rezultat al tratării cu flux luminos se formează straturi de difuzie, din siliciu, care constau din faza  $\alpha$  (ferită cu siliciu) cu un conținut de siliciu de 14.5-15%. Stratul format este uniform, nu are pori, fisuri, este relativ plastic și are o rezistență înaltă la coroziune și la temperaturi ridicate.

La saturarea oțelului cu siliciu structura stratului se supune legii generale, conform căreia difuzia dintre doi componenți generează formarea unor straturi monofazice, ce corespund domeniilor monofazice ale diagramei echilibrului de fază Fe-Si, intersectate de o izotermă la temperatura de saturare [7].

Prin urmare, natura formărilor inițiale, compoziția de fază și variația concentrației pe adâncimea stratului de difuzie pot fi descrise de diagrama stării Fe-Si. Atomii elementului de difuzie trec în fier, în cazul, dacă potențialul chimic al acestuia, în mediul de saturare, este mai mare decât în fier.

La temperatura  $t_1$  (figura 1, a) difuzia decurge în  $\alpha$  - rețea, iar la  $t_4$  (figura 1, b) în  $\gamma$  - rețea fără transformări de fază. Prin urmare, la temperatura de saturare există numai soluții solide  $\alpha$  și  $\gamma$ , concentrația elementelor de difuzie (potențialul chimic) scade treptat de la suprafață în adâncime. Viteza de pătrundere a elementului de difuzie în adâncimea probei de oțel este determinată de gradientul potențialului chimic  $d\mu/dx$  (gradientul concentrației  $dC/dx$ ) și coeficientul de difuzie  $D$  [8].

În perioada inițială a difuziei valoarea  $d\mu/dx$  ( $dC/dx$ ) este mare și grosimea totală a stratului de difuzie crește rapid. Pe parcurs, gradientul de concentrație și viteza creșterii stratului de difuzie scad.

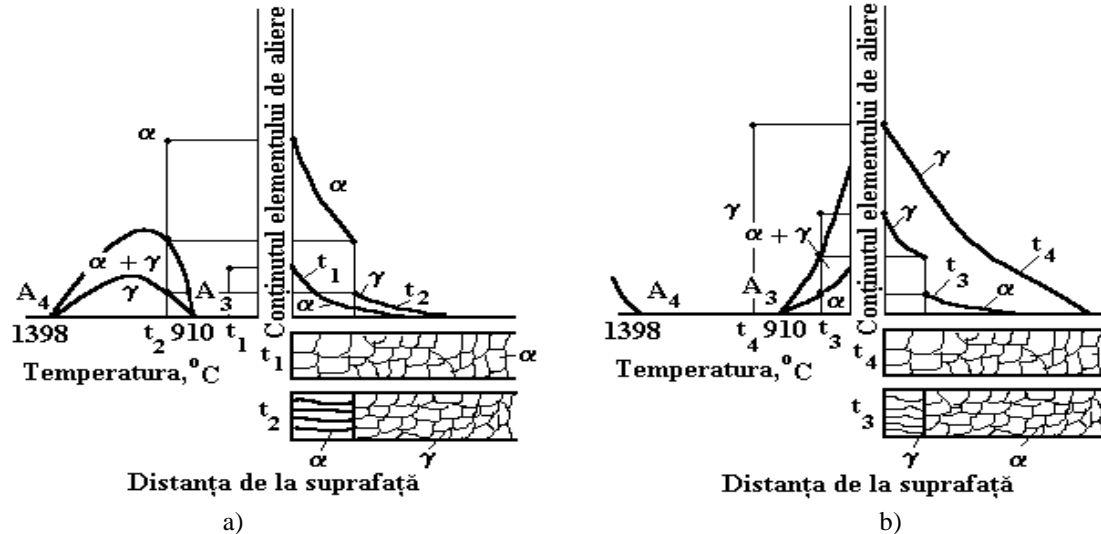


Figura 1. Schemele diagramelor stării Fe-Si (a), curbele de variație a concentrației elementului de difuzie pe grosimea stratului de difuzie (b) și structura stratului de difuzie (c)



Concentrația elementului de difuzie pe suprafață depinde de activitatea mediului de saturare, care asigură aducerea atomilor acestui element spre suprafață, de viteza proceselor de difuzie, care duc la transferul acestor atomi în adâncimea metalului, compoziția și structura fazelor formate [8].

Saturarea la temperaturile  $t_2$  și  $t_3$  (figura 1) este însoțită de recristalizarea de fază. În cazul diagramei stării cu domeniul închis al fazei  $\gamma$  (Fe-Si) difuzia, mai întâi decurge în faza  $\gamma$ , iar la atingerea la suprafața limitei de dizolvare, are loc recristalizarea de fază  $\gamma \rightarrow \alpha$  (figura 1, a).

Germeii fazei  $\alpha$  se formează pe suprafață în locurile ieșirii limitelor de grăunți, blocurilor, acumulărilor de dislocații și altor defecte de structură, unde mai rapid se atinge suprasaturarea fazei  $\gamma$  de elementul de difuzie, mai ușor apar fluctuații de concentrații și energie, necesare pentru formarea germenului fazei  $\alpha$  de mărimi critice și unde este mai mică activitatea pentru formarea acesteia. Deoarece suprasaturarea este prezentă numai la suprafață, faza  $\alpha$  formează un strat uniform. În momentul existenței numai a fazei  $\gamma$ , concentrație elementului de difuzie scade treptat de la suprafață în adâncime (figura 1, a). Formarea fazei  $\alpha$  duce la creșterea în salturi a

concentrației (potențialului chimic) la o mărime, ce corespunde mărimii domeniului bifazic  $\alpha+\gamma$ .

Saltul de concentrație apare în urma faptului, că domeniile bifazice  $\alpha+\gamma$  nu se pot forma prin difuzie. Aceasta se explică prin faptul, că în limitele domeniului bifazic compozițiile fazelor sunt constante și gradientul de concentrații în limitele fiecăreia din ele este egal cu zero. Între faza  $\alpha$ , formată pe suprafață, și faza  $\gamma$ , aflată mai jos, apare limita interfazică de separare.

Concentrația elementului de difuzie (potențialul chimic) în faza  $\alpha$  pe suprafață, mai întâi este apropiată de  $C_\gamma$  (figura 1), pe parcursul timpului crește și, în sfârșit, corespunde potențialului atmosferei. Compozițiile limită la temperatura de saturație dată nu se modifică pe parcursul procesului de tratare termo-chimică.

În faza  $\alpha$ , formată pe suprafață, decurge difuzia elementului de saturare, care tinde să modifice concentrație stabilită la suprafața interfazică. Aceasta duce la dezvoltarea difuziei interfazice, adică la trecerea atomilor elementului de difuzie din faza  $\alpha$  în faza  $\gamma$ , ce restabilește concentrațiile limită la limita de separare a fazelor și o deplasează în adâncimea piesei prelucrate. Viteza creșterii fazei  $\alpha$  va fi cu atât mai mare cu cât este mai mare mobilitatea elementului de difuzie în ea.

Germenii fazei  $\alpha$  cresc în direcția difuziei formând cristale lamelare caracteristice, deoarece suprasaturarea necesară pentru creșterea lor se atinge în locurile contactului fazelor  $\alpha$  și  $\gamma$  (figura 1, a).

Pentru difuzia la temperatura  $t_3$  (mai jos de  $A_3$ ) a elementului, care mărește domeniul  $\gamma$ , mai întâi difuzia decurge în faza  $\alpha$ , și numai după aceea se formează faza  $\gamma$ . Grosimea fazelor  $\alpha$  și  $\gamma$  variază proporțional  $\sqrt{\tau}$ , de aceea dacă  $x_2$  este de două ori mai mare decât  $x_1$  (figura 2), atunci  $\tau_2=4\tau_1$ .

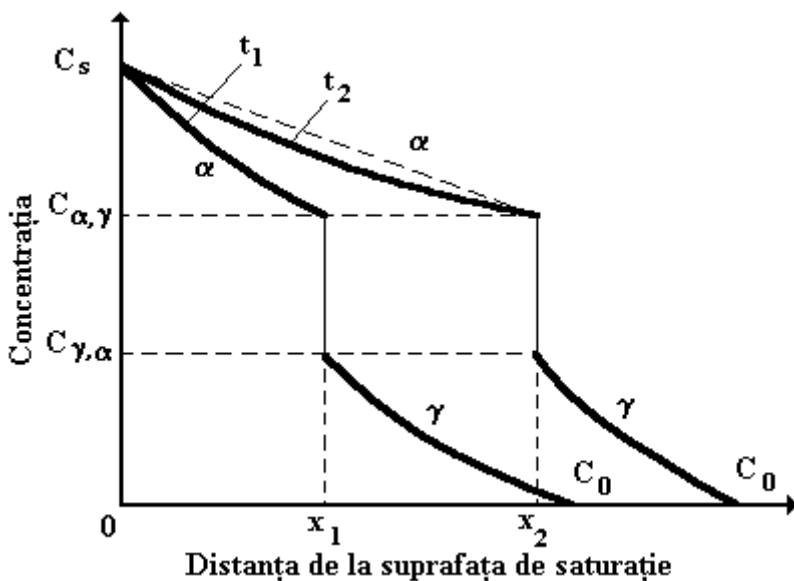


Figura 2. Deplasarea saltului de concentrație în timp:  $t_2=4t_1$ ;  $x_2=2x_1$ . (unde  $t$  - durata)

Pentru determinarea  $D$  s-a folosit metoda grafică Matano [4]. Această metodă prevede substituirea constantei lui Boltzman  $\lambda=x/\sqrt{\tau}$  în ecuația:

$$\frac{\partial \cdot C}{\partial \cdot \tau} = \frac{\partial \cdot D}{\partial \cdot x} \cdot \frac{\partial \cdot C}{\partial \cdot x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial \cdot x^2},$$

fapt ce permite de a trece de la derivatele parțiale la cele totale.

În acest caz ecuația de difuzie va avea forma:

$$-\frac{\lambda}{2} \cdot \frac{dC}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left( D \frac{dC}{d\lambda} \right), \quad (6)$$

Rezolvând această ecuație în raport cu  $D$  și efectuând substituirea, vom avea:

$$D[C(x)] = - \frac{1}{2\tau} \left( \frac{\partial \cdot x}{\partial \cdot C} \right)_{C_x} \int_0^{C_x} x dC, \quad (7)$$

adică coeficientul de difuzie se determină pentru punctul stratului de difuzie, în care concentrație este egală cu  $C_x$ . La determinarea coeficientului de difuzie  $D[C(x)]$  mărimea  $x$  se numără de la limita Matano (figura 3).

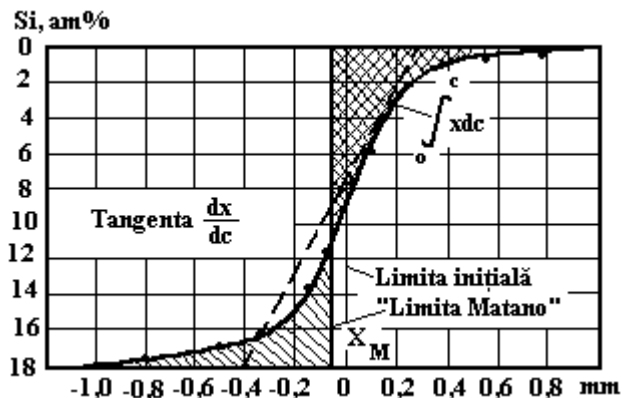


Figura 3. Calculul coeficientului de difuzie  $D$  conform metodei grafice Matano pentru sistemul Fe-Si

Suprafața Matano trebuie să fie situată astfel, ca fluxurile elementului de difuzie, pe ambele părți ale limitei Matano, să fie egale între ele. Grafic suprafața trece prin punctul  $x = x_m$  așa că:

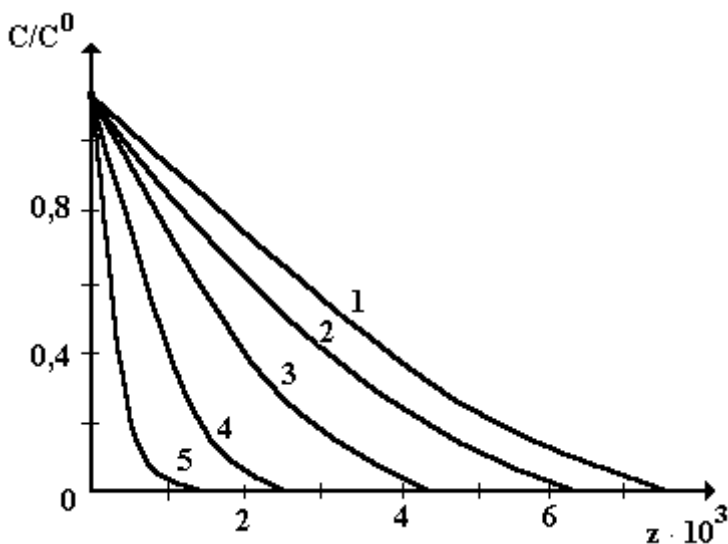
$$\int_0^{C_m} x dC = - \int_{C_m}^C x dC, \quad (8)$$

în care:

$C_m$  - concentrația elementului de difuzie în punctul  $x_m$ .

Trebuie de luat în considerație faptul, că suprafața Matano nu neapărat trebuie să coincidă cu suprafața de separare a perechii de difuzie.

Ecuția (7) s-a rezolvat prin metoda numerică la calculator, conform unui program licențiat, elaborat de colaboratorii laboratorului de lasere, de la Academia de Științe din Republica Moldova. S-a exprimat dependența concentrației relative a difuzantului ( $C/C^0$ ) de coordonata adimensională  $y=x/2\sqrt{D\tau}$ , care este prezentată în figura 4, pentru impulsuri de energii diferite.



**Figura 4.** Dependența concentrației relative a difuzantului  $C/C^0$  de coordonata adimensională pentru pelicula, care difuzează în metal la tratarea cu impulsuri de energii diferite. Energia impulsului,  $J$ : 1-2000; 2-800; 3-1700; 4-1600; 5-1500

Funcția  $C=f(x)$  la  $\tau$  cunoscută (concentrația la adâncimea  $x$  în timpul difuziei  $\tau$ ) a fost obținută prin metoda de

analiză roentgenospectrală, iar mărimea  $x/2\sqrt{D\tau}$  s-a aflat după valoarea  $C(x)/C^0$  ( $C^0$  - concentrația elementului la suprafață), obținută conform curbei experimentale de distribuție, cu ajutorul unor tabele speciale [3].

Rezultatele calculelor numerice ale temperaturii pentru sistemul Fe-Si sunt prezentate în figura 5.

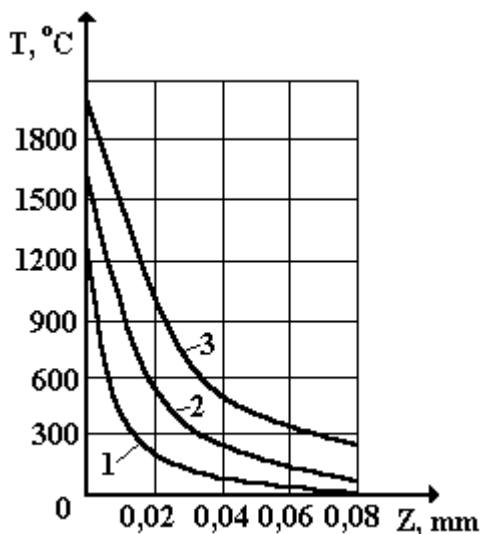
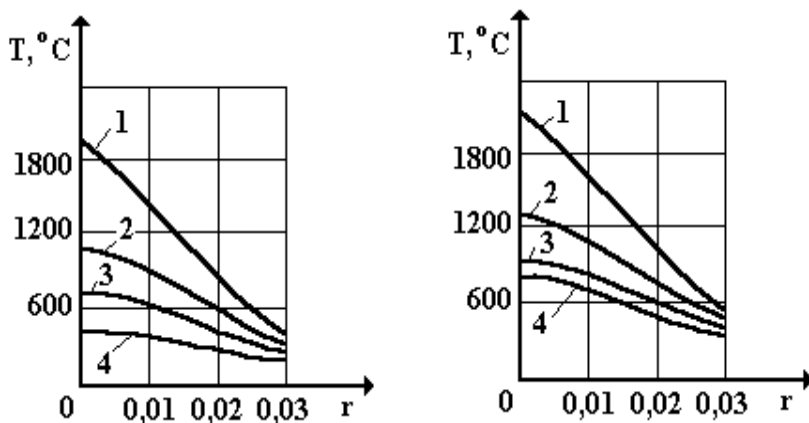


Figura 5. Temperatura pe axa ( $r=0$ ) barelor de oțel;  $k=310^{-4} \text{ cm}^{-2}$ ,  
 $i=810^{-3} \text{ s}$ :

- 1 - bara de oțel (Fe, densitatea fluxului  $q_1$ );
- 2 - bara acoperită cu silicagel (Fe-Si,  $q_1 = q_2$ );
- 3 - bara de oțel (Fe,  $q_1 > q_2$ )

Pentru comparație sunt prezentate rezultatele calculului temperaturii pentru bara de oțel neacoperită. După cum rezultă din figură, temperatura în bara de oțel neacoperit scade mai repede, decât în cea acoperită.

În figura 6 sunt prezentate graficele de distribuție ale temperaturii pe axa  $z$  pentru bara acoperită și neacoperită.



**Figura 6.** Distribuția temperaturii pe axa  $z$  pentru bara neacoperită (a) și bara acoperită cu slicagel (b):

$$1-z=0; 2-z=5 \cdot 10^{-3}; 3-z=10^{-2}; 4-z=2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$$

La difuzia în oțel, siliciul îndepărtează carbonul de la suprafață spre zonele interioare [8], de aceea sub stratul siliciat se formează o zonă îmbogățită cu carbon.



## Concluzii

Pelicula din silicagel este un mijloc eficient de protecție anticorrosivă la temperaturi înalte în urma formării pe suprafață a unei pelicule compacte și rezistente din dioxid de siliciu. Deoarece această peliculă împiedică difuziunea opusă a fierului spre suprafață, ea este răspunzătoare pentru prevenirea oxidării fierului, astfel, problema rezistenței anticorrosive a oțelului se reduce la rezistența zonei superficiale a stratului de difuzie, care este un furnizor de siliciu pentru formarea peliculei de  $\text{SiO}_2$ .

## Bibliografie

1. **Croitoru G.** - Perenos tepla pri oblucenii impulsami necogherentnogo sveta poverhnosti armatură pocrâtoi silicaghelem. - Modelirovanie v materialovedenii. MOK ' 36. Odessa, 17-18 aprilie 1997.
2. **Croitoru G.** - Considerații privind obținerea acoperirilor de protecție prin iradiere cu fascicul luminos. - Analele Universității "Valachia" Târgoviște. Fascicula I, 1996, pag.132.
3. **Florea Oprea, ș. a.** - Teoria proceselor metalurgice. - Editura Didactică și Pedagogică, București - 1984. 481 p.
4. **Zemskii S.V.** - Difuzia v pole gradianta temperatură. - V cn. : Difuzionnâe proțessâ v metallah. Tula, 1982, s. 89-94.
5. **Lâcov A.V.** - Teoria teploprovodnosti. - M.: Nauca, 1986. 392 s.
6. **Croitoru G.** - Dlitelinosti proizvodstvennogo țicla pri paralelino - posledovatelinom dvijenii predmetov truda. - XXXI Naucino - tehnicascaia conferenția, 21 - 23 aprilie 1987, Chișinev, Moldova.
7. **Liahovici L.S.** - Silițirovanie metallov i splavov. - M.: 1972, 276 s.
8. **Sitnicova A.I., ș. a.** - Difuzionno - himiceschie proțessâ na granițe stali s silicatnâmi pocrâtiami. - Kiev, 1985, vâp. 8, s. 34-39.