

Захисно-зміцнювальні покриття на арматурних сталях

С. А. Воденніков, доктор технічних наук, професор, професор кафедри,
s_vodennikov@i.ua

В. О. Скачков*, доктор технічних наук, доцент, професор, skavira@ukr.net

О. С. Воденнікова*, асистент, olga.vodennikova09@gmail.com

Національний Університет «Запорізька політехніка», Запоріжжя

* Інженерний Інститут Запорізького Національного Університету, Запоріжжя

Розроблено концептуально нову технологію нанесення алюмінієвих покриттів на сталі марки 18Г2С методом електролітичного осадження з іонного розплаву $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{AlF}_3$. Для вирішення поставлених у роботі завдань залучався комплекс експериментальних і розрахункових методів дослідження: металографічний аналіз, енергодисперсійний мікроаналіз, механічні випробування, розрахунок швидкості окислення зразків. Механічні характеристики зразків з арматурної сталі визначалися на розривної машині FP-100 при швидкості активного захоплення 2,5 мм/хв. Встановлено взаємозв'язок між швидкостями електрохімічного окислення алюмінійного покриття, його механічними властивостями, з розподілом алюмінію по глибині зразків та його фазовим складом. Показано підвищення значень механічних характеристик зразків зі сталі марки 18Г2С з алюмінієвим покриттям порівняно із зразками звичайної арматурної сталі. Визначено послідовність структурно-фазових змін металу в процесі нанесення алюмінійного покриття та його вплив на механічні властивості та корозійну стійкість. Проведена експериментальна оцінка швидкості окислення зразків зі сталі марки 18Г2С з алюмінієвим покриттям в умовах сірчаноокислотного електроліту при величині електричного струму від 11 до 18 А. Розроблена технологія електролітичного осадження алюмінію має науковий і практичний інтерес для будівельної галузі. Композиційне багат шарове інтерметалідне покриття дає можливість збільшити механічні властивості сталі майже на 12 % та підвищити корозійну стійкість. При цьому кожен наступний окремий шар зумовлює підвищення міцності і захищає метал від корозійного руйнування.

Ключові слова: алюмінієві покриття, сталь марки 18Г2С, електрохімічне окислення, електролітичне осадження.

Однією з важливих проблем забезпечення довговічності виробів із сталі є розробка нових прогресивних методів довготривалого захисту від корозійного руйнування, при одночасному підвищенні їх міцності. Тому, на сьогодні актуальним є розробка концептуально нових методів нанесення захисно-зміцнювальних покриттів, зокрема методу нанесення електролітичним способом алюмінію з розплавленого електроліту з формуванням композиційного багат шарового інтерметалідного покриття. Задача дослідження полягала в оцінці впливу розподілу та фазового складу

алюмінідного покриття на механічні та корозійні властивості сталі марки 18Г2С.

Захисно-зміцнювальні покриття наносилися методом електролізу іонних розплавів. В якості компонентів іонного розплаву в процесі осадження алюмінієвих дифузійних покриттів використовувався солі NaF, NaCl і AlF_3 з співвідношенням компонентів відповідно потрібний евтектичною точці. Електроліз проводився в графітовому тиглі, який використовувався в якості анода. Розрахункову кількість компонентів завантажували в тигель і при температурі $1120 \pm 5K$ розплавляли до стану іонного розплаву. В цей розплав довантажували технічно чистий алюміній в кількості $7 \pm 2\%$ від маси іонного розплаву. В якості катода використовувалися зразки з арматурної сталі (18Г2С), з попередньо очищеною поверхнею.

Кількість осадженого алюмінію оцінювалася зважуванням зразків до і після осадження алюмінію з точністю до 0,0001 грама.

Механічні характеристики зразків сталі з діаметром робочої частини $8,7 \pm 0,1$ мм і довжиною 45 ± 1 мм визначалися на розривної машині FP-100 при швидкості активного захоплення 2,5 мм/хв до нанесення покриття і з покриттям.

Електрохімічне окислення з покриттям проводилося в графітовому тиглі, який використовували в якості катода, зразки з алюмінієвим покриттям в якості аноду. Електроліт розводили шляхом розчинення 200 г H_2SO_4 в одному літрі дистильованої води.

Електролітичне осадження алюмінію з іонного розплаву здійснювали за методикою: підготовлена шихта завантажується в тигель, а далі в піч при температурі $t = 1123 \pm 5K$. Після розплавлення шихти на дно тигля опускається технічно чистий алюміній і в розплав встановлюється зразок. По завершенні електролізу зразок виймається, очищується, зважується – мк, вимірюються кінцеві розміри і обчислюється кінцевий обсяг робочої частини – V_k . Режими процесів і результати електролізу представлені в табл. 1.

Розрахункова маса алюмінію, виділеного в процесі електролізу:

$$m_{Al} = m_i^{Al} \cdot N_i^{Al} \quad (1)$$

Таблиця 1

Режим процесу осадження Al

№ процесу	Маса зразка		Об'єм робочої частини		Час осадження t , с	Середня сила струму I_{cp} , А	Середня напруга U_{cp} , В	Зміна робочого об'єму ΔV , мм ³	Маса осадження m_{on} , г
	Початкова m_0 , г	Кінцева m_k , г	Початкова V_0 , мм ³	Кінцева V_k , мм ³					
1	9,65	11,26	1358	1669	1200	311	0,83	7,7	1,958
2	8,75	9,77	1207	1481	1200	274	0,74	7,5	1,756
3	10,2	11,98	1607	1922	1200	315	0,85	8,0	2,05

де: N_i^{Al} – кількість відновлених іонів Al; m_{Al} – розрахункова маса Al; m_i^{Al} – маса одного іона Al.

Маса одного іона Al обчислюється за формулою:

$$m_i^{Al} = M / N_a \quad (2)$$

де: M – молярна маса алюмінію, г/моль; N_a – число Авогадро.

Кількість електроенергії, витраченого на електролітичне осадження алюмінію:

$$\Delta q_i^{Al} = I \cdot \Delta t^{Al}, \quad (3)$$

де: Δq_i^{Al} – кількість електроенергії витрачене на осадження Al; I – сила струму, А; Δt^{Al} – час осадження Al, с.

З урахуванням (3) визначиться кількість відновлених іонів алюмінію:

$$N_i^{Al} = \Delta q_i^{Al} / q_i \quad (4)$$

де: N_i^{Al} – кількість відновлених іонів Al; q_i – кількість електрики на відновлених одного іону.

Підставляючи (4), (3) і (2) в (1) і здійснюючи певні перетворення, одержуємо формулу для обчислення значення маси осадженого на катоді алюмінію:

$$m_p = \frac{M_{Al} \cdot I \cdot \Delta t^{Al}}{N_a \cdot e \cdot z_i} \quad (5)$$

де: m_p – розрахункова маса осадженого Al.

Розрахункові значення обчислених мас осадженого алюмінію і вихід за струмом процесу електролізу представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Розрахункові значення виходу за струмом осадження алюмінію.

№	Молярна маса Al M_{Al} , г/моль	Час осадження Δt , с	Величина електричного струму I, А	Валентність Al z_i	Розрахункове значення маси Al m_p , г	Дослідне значення маси Al m_{on} , г	Вихід за струмом m_{on} / m_p
1	26,98	1200	7,7	3	0,86	0,83	0,96
2	26,98	1200	7,5	3	0,84	0,74	0,89
3	26,98	1200	8	3	0,89	0,85	0,95

При розгляді осадження алюмінію на зразках в першому досліді вихід за струмом склав 0,96, у другому 0,89 і в третьому 0,95. Вихід за струмом в досліді №1 пояснюється більш точним підбором величини катодного струму.

Структура поверхні зразка з електролітичним нанесенням алюмінію представлена на рис. 1. Інтерметалідний шар товщиною близько 200 мкм (світла частина), на поверхні сталі шар алюмінію до 40 мкм (рис. 2).

Алюміній з залізом утворюють тверді розчини, інтерметалідні з'єднання і евтектики. Розчинність заліза в алюмінії незначна (0,053 %



Рис. 1. Структура поверхні зразка з осадженим алюмінієм. $\times 70$.

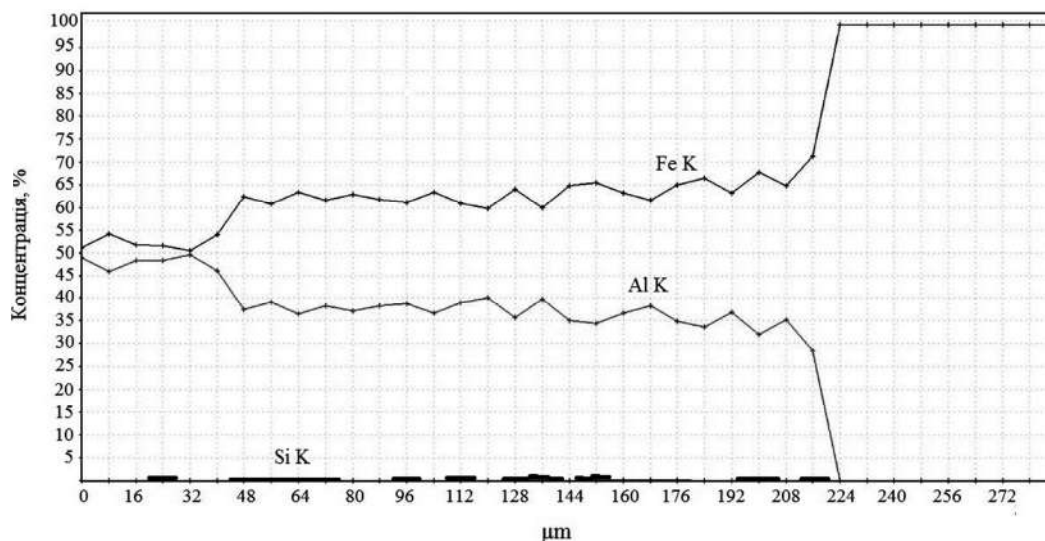


Рис. 2. Розподіл алюмінію та заліза по перерізу інтерметалідного покриття.

при евтектичній температурі 654°C), розчинність алюмінію в залозі в 600 разів вище і становить приблизно 32 %. При затвердінні в структурі сплавів алюмінію з залізом утворюються кристали сполуки FeAl_3 (59,18 % Al). При вмісті до 1,8 % заліза і температурі 654°C утворюється евтектика $\text{Al} + \text{FeAl}_3$. Подальше збільшення вмісту заліза в сплаві зумовлює появу хімічних сполук таких складів: Fe_2Al_7 (62,93 % Al), Fe_2Al_5 (54,71 % Al), FeAl_2 (49,13 % Al), FeAl (32,57 %) [2-4].

За невисокого вмісту алюмінію утворюється також нестабільна фаза Fe_2Al з гексагональною структурою. При вмісті алюмінію, що перевищує 50 ат. % в системі Al-Fe утворюються фази FeAl_2 , Fe_2Al_5 , FeAl_3 ($\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$) і метастабільна сполука FeAl_6 . Основними фізико-хімічними властивостями

інтерметалідних фаз є коефіцієнт дифузії, коефіцієнт лінійного розширення, електроопір і теплоємність.

Коефіцієнт дифузії Al в Fe на 7 порядків вище, ніж Fe в Al. Коефіцієнт дифузії заліза в інтерметаліді на 2 порядки вище, ніж значення коефіцієнта самодифузії заліза. Найвищий коефіцієнт дифузії спостерігається у інтерметалідів Fe_2Al_5 , FeAl, Fe_3Al . Зі збільшенням температури нагріву рухливість атомів заліза в інтерметалідах збільшується. Таким чином, в разі утворення інтерметалідів в зоні контакту алюмінію з залізом дифузія заліза в алюміній зростає.

Для зразків з покриттям та без покриття визначалася межа текучості $\sigma_{0,2}$, межа міцності σ_B , гранична деформація δ і гранична зміна ψ . Експериментальні дані представлені в табл. 3.

Таблиця 3

Порівняльні механічні характеристики сталі 18Г2С

№	Вид зразків	Діаметр, мм	Довжина, мм	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %
1	без покриття	8,7	45	515	717	23,3	24,4
2	з покриттям	$8,9 \pm 0,05$	45	556 ± 7	774 ± 10	$18,7 \pm 2$	$19,8 \pm 3$

Режими електрохімічного окислення поверхні зразків з покриттям представлені в табл. 4.

Таблиця 4

Режими процесів окислення зразків з покриттям FeAl

№ процесу	Величина струму I, А	Величина напруги U, В	Час окислення Δt , с	Витрата електрики в процесі окислення $\Delta q = I \cdot \Delta t$, Кл
1	$11 \pm 0,1$	5	1140	12540
2	$17 \pm 0,1$	5	1200	20400
3	$18 \pm 0,1$	5	1200	21600

Характеристики зразків до окислення і після нього представлені в табл. 5.

Таблиця 5

Параметри електрохімічного окислення дослідних зразків

№ процесу	Маса зразка m, г	Діаметр зразка d, мм	Довжина зразка L, мм	Об'єм зразка V, мм	Дослідний винос маси Al Δm_{Al}^{on} , г	Дослідний винос маси Fe Δm_{Fe}^{on} , г
1	11,26	9,15	25,4	1669	0,83	1,15
2	9,77	9,4	21,2	1481	0,74	0,77
3	11,98	9,6	26,3	1922	0,85	0,9

Розрахункова величина зміни маси алюмінію в процесі окислення:

$$\Delta m^p_{Al} = \frac{M_{Al} \cdot I \cdot \Delta t}{z_i \cdot F}, \quad (6)$$

Розрахункова величина зміни маси заліза в процесі окислення:

$$\Delta m^p_{Fe} = \frac{M_{Fe} \cdot I \cdot \Delta t_{Fe}}{z_i \cdot F}, \quad (7)$$

Ефективність процесу електрохімічного окислення оцінюється величиною виходу за струмом. Величина виходу за струмом обчислюється за формулою:

$$B_m = \frac{\Delta m^{on}}{\Delta m^p}, \quad (8)$$

Експериментальні дані, які реалізуються в процесі окислення, представлені в табл. 6.

Для розрахунку швидкостей окислення Al і Fe використовуються експериментальні дані представлені в табл. 6.

Таблиця 6

Експериментальні дані електрохімічного окислення зразків з покриттям системи Fe-Al

№	Окислення металу	Молярна маса M, г/моль	Доля окислення Al і Fe P_i	Час окислення Δt , с	Дослідна маса Δm^{on} , г	Розрахункова маса Δm^p , г	Вихід за струмом B_m
1	Al	26,98	0,48	550	0,83	0,91	0,73
	Fe	55,84	0,52	589	1,15	1,25	0,9
2	Al	26,98	0,48	579	0,74	0,92	0,8
	Fe	55,84	0,52	620	0,77	0,98	0,8
3	Al	26,98	0,48	579	0,85	0,97	0,9
	Fe	55,84	0,52	620	0,9	1,04	0,9

Розрахункові значення швидкостей окислення представлені в табл. 7.

Таблиця 7

Розрахункові дані швидкостей окислення Al і Fe.

№	Метал, що окислюється	Щільність ρ , г/см ³	Дослідна маса Δm^{on} , г	Швидкість окислення	
				V, см ³ /с	V, г/с мм 10 ⁶
1	Al	2,7	0,83	0,001	8,2
	Fe	7,8	1,15	0,000	10,4
2	Al	2,7	0,74	0,000	8,3
	Fe	7,8	0,77	0,000	7,7
3	Al	2,7	0,85	0,001	7,1
	Fe	7,8	0,9	0,000	7,6

Розрахунок швидкостей окислення алюмінію і заліза проводиться за формулами:

$$V_{Al} = \frac{\Delta m_{Al}^{on}}{\Delta t \rho_{Al}}, \quad (9)$$

$$V_{Fe} = \frac{\Delta m_{Fe}^{on}}{\Delta t \rho_{Fe}}, \quad (10)$$

де: – питома вага Al та Fe, відповідно.

Швидкості окислення алюмінію знаходяться в межах $(47 \dots 56) \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$, заліза в межах $(16 \dots 26) \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{с}$. Експериментальні дані показують, що швидкості електрохімічного окислення алюмінію вище швидкості окислення заліза майже втричі.

Таким чином розроблено технологію нанесення захисно-зміцнювальних покриттів на сталі марки 18Г2С методом електролітичного осадження з іонного розплаву. Показано збільшення механічних характеристик зразків зі сталі марки 18Г2С з алюмінієвим покриттям. Проведена експериментальна оцінка швидкості окислення зразків зі сталі марки 18Г2С з алюмінієвим покриттям в умовах сірчанокислотного електроліту при величині електричного струму від 11 до 18 А.

Література

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. – №5. – С. 7-17. <https://doi.org/10.1134/S0036029512010089>.
2. Экилик Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – Ростов-на Дону: РГУ, 2004. – 67 с.
3. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Коррозия и коррозионно-стойкие сплавы. – М.: Металлургия, 1973. – 232 с.
4. Шляфирнер А.М., Голубев А.И. О классификации агрессивных сред и методах коррозионных испытаний // *Защита металлов*. – 1987. – №5. – С. 832-840.
5. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. – М.: Машиностроение, 1990. – 527 с.
6. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // *Наука и жизнь*. – 2012. – №11. – С. 16-21.
7. Реформатская, И. И. Влияние структурообразующих факторов на коррозионно-электрохимическое поведение железа и нержавеющей сталей // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2008. – Т. LII. – № 5. – С. 16-24.

References

1. Kablov Ye.N., *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii*, 2012, No.5, pp. 7-17 [in Russian]. <https://doi.org/10.1134/S0036029512010089>.

2. Ekilik N.D. *Teoriya korrozii i zashchity metallov*, (theory of corrosion and metal protection) Rostov-na Donu, RGU, 2004, 67 p. 17 [in Russian].
3. Tomashov N.D., Chernova G.P. *Korroziya i korrozionno-stoykiye splavy*, (Corrosion and corrosion-resistant alloys), Moscow, Metallurgiya, 1973, 232 p. [in Russian].
4. Shlyafirner A.M., Golubev A.I., *Zashchita metallov*, 1987, No. 5, pp. 832-840 [in Russian].
5. Lakhtin Yu.M., Leontyeva V.P. *Materialovedeniye*, (Material science), Moscow, Mashinostroyeniye, 1990, 527 p. [in Russian].
6. Kablov Ye.N., *Nauka i zhizn*, 2012, No.11, pp. 16-21 [in Russian].
7. Reformatskaya, I. I. *Ros. khim. zh.* (Zh. Ros. khim. ob-va im. D.I. Mendeleyeva), 2008, Vol. LII, No. 5, pp. 16-24 [in Russian].

Одержано 25.03.20

S. A. Vodennikov, V. O. Skachkov, O. S. Vodennikova

Protective and strengthening coatings on reinforcing steels

Summary

A conceptually new technology for the application of aluminum coatings on 18G2C steel by the electrolytically deposited NaF-NaCl - AlF_3 ionic melt method has been developed. To solve the tasks set in the work, a set of experimental and computational research methods was used: metallographic analysis, energy dispersion microanalysis, mechanical tests, and calculation of the oxidation rate of samples. The mechanical characteristics of the samples of reinforcing steel were determined on a rupture machine FP-100 at an active capture rate of 2.5 mm/min. The relationship between the rates of electrochemical oxidation of the aluminide coating, its mechanical properties, with the distribution of aluminum in the depth of the samples and its phase composition have been determined. The increase of mechanical characteristics of samples from 18G2S steel with an aluminum covering in comparison with usual reinforcing steel is shown. The sequence of structural-phase changes of metal in the process of aluminide coating is determined and its influence on mechanical and corrosion resistance is determined. Experimental evaluation of the rate of oxidation of 18G2C steel samples with aluminum coating under the conditions of sulfuric acid electrolyte at an electric current of 11 to 18 A has been conducted. The developed technology of electrolytic deposition of aluminum has scientific and practical interest for the construction industry. The developed coating makes it possible to increase the mechanical properties of steel by almost 12 % and to increase the corrosion resistance.

Keywords: aluminum coatings, 18G2C steel, electrochemical oxidation, electrolytic deposition.