

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.65+669.11

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКОКАРБИДА ЖЕЛЕЗА И ЦЕМЕНТИТА В КИСЛЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ СРЕДАХ

© 2009 г. А. В. Сюгаев¹, С. Ф. Ломаева¹, А. Н. Маратканова¹,
Д. В. Сурнин¹, С. М. Решетников²

¹Физико-технический институт УрО РАН 426000 Ижевск, ул. Кирова, 132, e-mail: uds@pti.udm.ru

²Удмуртский государственный университет 426034 Ижевск, ул. Университетская, 1

Поступила в редакцию 05.05.2008 г.

Механосплавлением с последующим прессованием получены объемные образцы индивидуальных фаз силикокарбида железа Fe_3SiC и карбида железа Fe_3C как модели неметаллических включений, входящих в состав углеродистых сталей и кремнистых чугунов. В кислом сульфатном растворе силикокарбид обладает высокой активностью в реакциях восстановления водорода и ионизации железа в области активного растворения. Это приводит к пониженной коррозионной стойкости силикокарбида в кислотах по сравнению с железом и цементитом, что связано с особенностями его кристаллической структуры. В нейтральном боратном растворе для силикокарбида и цементита характерно наличие двух анодных максимумов, связанных с растворением соответствующей фазы и дополнительным окислением пассивной пленки, обладающей повышенной дефектностью вследствие выделения углерода. У силикокарбида по сравнению с цементитом более низкие токи растворения, большая стойкость к локальной активации и депассивации, что связано с присутствием на поверхности слоя, обогащенного SiO_2 .

PACS: 81.07.Bc, 82.45.Bb

ВВЕДЕНИЕ

Стали и чугуны являются многофазными гетерогенными сплавами, в которых Fe, примесные и легирующие элементы взаимодействуют друг с другом с образованием неметаллических включений. Неметаллические включения и, прежде всего, карбиды могут оказывать в зависимости от окислительно-восстановительных свойств коррозионной среды как положительное, так и отрицательное влияние на коррозионную стойкость сталей и чугунов. Для более надежного прогнозирования коррозионных свойств этих систем необходимы данные по электрохимическому поведению индивидуальных карбидных фаз. Однако имеющиеся в настоящее время данные довольно ограничены. Относительно полно исследованы только свойства карбидов Cr, Ti, Mo, Nb и т.п., которые образуются в хромистых и хромоникелевых сталях [1–5]. Меньше работ по коррозии фазы цементита [6–8] – основного неметаллического включения в углеродистых сталях, и отсутствуют данные о свойствах силикокарбидных фаз, которые формируются в technically важных кремнистых чугунах [9]. Кремнистые чугуны широко применяют при производстве серной кислоты, где они проявляют высокую коррозионную стойкость. Высокая коррозионная стойкость этих сплавов связана с формированием на поверхности защитной пленки SiO_2 после избирательного вытравливания железной компоненты [10].

В данной работе исследованы коррозионно-электрохимические свойства индивидуальной фазы силикокарбида железа Fe_3SiC , проведен сравни-

тельный анализ электрохимических свойств Fe_3SiC , Fe_3C и Fe.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез цементита и силикокарбида проведен методом механического измельчения смесей порошков графита, железа и кремния в соответствии со стехиометрией соединений. Использовались порошки карбонильного железа (99.98), гексагонального графита (99.99) и кремния (99.999). Механическое измельчение осуществляли в инертной среде (Ar) в шаровой планетарной мельнице FritschP-7. Сосуды (45 мл) и шары (20 шт. диаметром 10 мм) были изготовлены из стали ШХ-15. Масса загружаемого порошка – 10 г. Время измельчения смеси составляло 16 ч.

Порошки после механического сплавления прессовались по методике [11] в вакууме импульсом высокого давления амплитудой 3 ГПа и длительностью 300 мкс. Перед прессованием порошки выдерживались 1 ч при температуре 500°C. Полученные образцы имели форму диска диаметром 15 мм и толщиной от 2 до 4 мм. В качестве эталонного использовался образец армко-железа ($\text{C} = 8 \times 10^{-3}$; $\text{S} = 5 \times 10^{-3}$; $\text{P} = 3 \times 10^{-3}$; $\text{O} = 3 \times 10^{-2}$, $\text{Mn} = 6 \times 10^{-3}$ мас. %).

Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-3М в монохроматизированном (графит) $\text{Cu K}\alpha$ – излучении. Мессбауэровские исследования выполнены на спектрометре ЯГРС-4М, работающем в режиме постоянных ускорений с источником γ -излучения ^{57}Co в матрице Cr.

Функции распределения сверхтонких магнитных полей $P(H)$ находились из спектров с использованием обобщенного регулярного алгоритма [12].

Оже-спектры получены на спектрометре JAMP-10S при ускоряющем напряжении 10 кэВ, токе 10^{-7} А, диаметре электронного зонда 300 нм. Вакуум в камере спектрометра 10^{-7} Па. Травление образцов проводилось ионами Ar с энергией 3 кэВ, скорость травления ~ 0.3 нм/мин. Анализ спектров проводился в соответствии с [13].

Топография поверхности исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе P47-Solver-MDT на воздухе в полуконтактном режиме. Использовались кремниевые кантилеверы с углом схождения при вершине менее 20° и радиусом кривизны иглы меньше 10 нм. Для определения размера зерен поверхность образцов механически полировалась и протравливалась в спиртовом растворе азотной кислоты (3 мас. %).

Электрохимические исследования проведены потенциодинамическим методом на потенциостате IPC-Pro в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 при комнатной температуре в условиях естественной аэрации. В качестве электрода сравнения использовали хлорид-серебряный электрод, вспомогательного – платиновый. Все потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода, токи пересчитаны на видимую площадь поверхности образцов. Образцы изолировались в эпоксидной смоле. Растворы готовились на дистиллированной воде. Подготовка поверхности перед электрохимическими исследованиями заключалась в зачистке образцов на шлифовальной бумаге и дополнительной шлифовке поверхности порошком Al_2O_3 , смоченным дистиллированной водой.

В сернокислом электролите ($0.05M H_2SO_4 + 0.45M Na_2SO_4$) время предварительной выдержки составляло 10 мин и 24 ч, анодную и катодную поляризацию проводили от потенциала коррозии со скоростью 0.2 мВ/с. В боратных буферных растворах ($0.3M H_3BO_3 + 5M NaOH$) с pH = 6.3 и 7.4, в том числе с добавками NaCl (0.001–0.5M), образцы выдерживались не менее 1 ч, анодные кривые были получены от потенциала коррозии или после предварительной катодной поляризации – 10 мин при -800 мВ, скорость развертки потенциала – 0.5 мВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные характеристики силикокарбида железа Fe_5SiC

Данные рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии представлены на рис. 1, 2. После механосплавления исходной смеси порошков Fe, Si и C в дифрактограмме наблюдается аморфное гало. Мессбауэровский спектр и функции распределения $P(H)$ содержат компоненту с широким распределением сверхтонких магнитных полей, что также свидетельствует об образовании аморфной фазы.

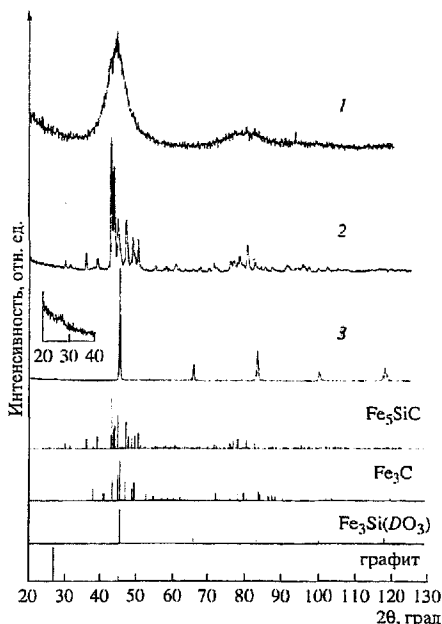


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошка Fe-Si-C после механосплавления (1), отжига $500^\circ C$ (2), $800^\circ C$ (3) в сравнении с расчетными для фаз Fe_5SiC , Fe_3Si , Fe_3C и графита.

При нагреве $500^\circ C$ аморфная фаза кристаллизуется (рис. 1, 2). Фазово-структурный анализ, проведенный с использованием базы данных [14], показал, что полученная фаза является силикокарбидом железа с орторомбической решеткой симметрии

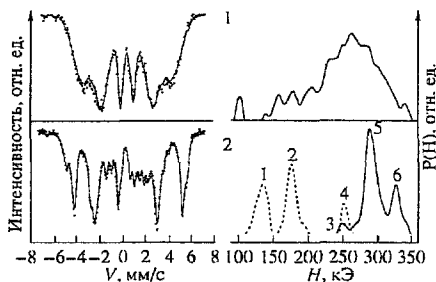


Рис. 2. Мессбауэровские спектры и функции распределения сверхтонких магнитных полей $P(H)$ порошка Fe-Si-C после механосплавления (1) и отжига $500^\circ C$, 1 ч (2).

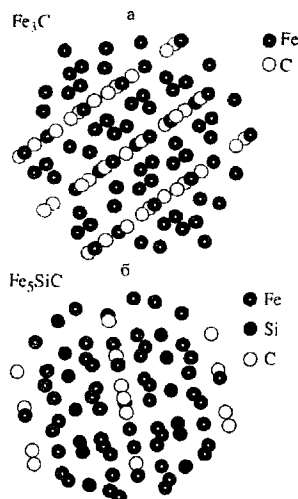


Рис. 3. Изображения кристаллической структуры Fe_3C (а) и Fe_5SiC (б).

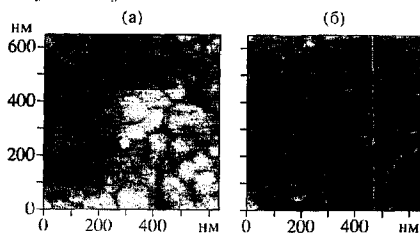


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности Fe_3C (а) и Fe_5SiC (б) в режиме фазового контраста.

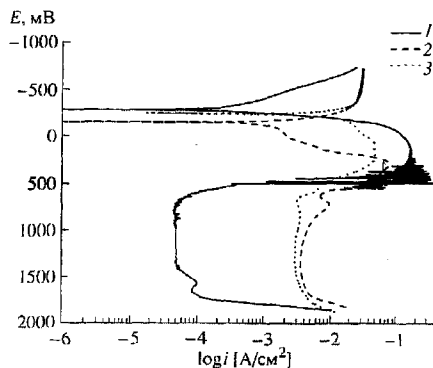


Рис. 5. Поляризационные кривые арко-Fe (1), Fe_3C (2) и Fe_5SiC (3) в $0.05\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.45\text{M Na}_2\text{SO}_4$.

пространственной группы $Cmc2_1$ с 28 атомами в элементарной ячейке и химической формулой Fe_5SiC . Параметры решетки синтезированного силикокарбида железа $a = 10.043$, $b = 7.944$, $c = 7.469$ Å. Изображения кристаллических структур силикокарбида и цементита, построенные с помощью программы [15], приведены на рис. 3. Для обеих карбидных фаз характерна слоистая структура, при переходе от цементита к силикокарбиду в решетке появляется слой атомов кремния. При температуре 800°C силикокарбид распадается на сплав Fe-Si и графит (рис. 1–3) [16].

Вид представленных на рис. 2–2 функций распределения сверхтонких магнитных полей $P(H)$ для силикокарбида позволяет выделить в спектре шесть основных компонент. Проведенный с использованием рентгеноструктурных данных анализ показал, что на расстоянии не более 0.3 нм от заданного атома Fe существует набор различных атомных конфигураций: с одним атомом C – (1C + 2Si) и (1C + 3Si), двумя атомами C – (2C + 2Si) и различными расстояниями атомов Si и C от атома Fe. Если учесть, что в мартенситных сплавах Fe–C два атома C в ближайшем окружении атома Fe приводят к уменьшению сверхтонких магнитных полей почти на 100 кЭ [17], то компоненты в интервале 100–200 кЭ соответствуют конфигурации (2C + 2Si), а в интервале 240–370 кЭ – конфигурациям (1C + 2Si) и (1C + 3Si).

АСМ-изображения поверхности цементита и силикокарбида представлены на рис. 4, размеры зерен находятся в нанометровом диапазоне.

Коррозионно-электрохимическое поведение силикокарбида железа Fe_5SiC в сернокислом растворе

На рис. 5 представлены поляризационные кривые для силикокарбида железа, цементита и железа, параметры поляризационных кривых приведены в таблице 1.

Во всей области катодных потенциалов для цементита характерны значительно более высокие токи по сравнению с железом, что хорошо согласуется с литературными данными, где цементит принято относить к катодным включениям [10]. Катодная кривая для силикокарбида практически совпадает с кривой цементита, скорость выделения водорода при $E = -400$ мВ для обеих карбидных фаз почти в 50 раз больше, чем для железа. Интересна следующая особенность: при переходе от цементита к силикокарбиду активность в отношении реакции восстановления водорода не меняется, в то время как при переходе от железа к силицидным фазам она снижается [18, 19].

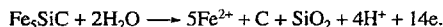
В области анодных потенциалов результаты для цементита хорошо согласуются с [6], где показано, что его интенсивное растворение начинается при потенциалах порядка 200 мВ. Большее перенапряжение растворения цементита приводит к тому, что

потенциал коррозии на 130 мВ положительнее, чем у железа. Растворение цементита сопровождается накоплением на поверхности углерода и протекает по реакции:



Анодная кривая силикокарбида в области активного растворения близка к кривой железа. Несмотря на присутствие в составе силикокарбида атомов Si, он менее устойчив к электрохимическому окислению, чем цементит. В то же время, при переходе от железа к силицидам и сплавам Fe-Si коррозионная стойкость заметно повышается [18]. Следовательно, определяющую роль в формировании электрохимических свойств играет не состав соединения, а его кристаллическая структура.

Подобно цементиту, при растворении силикокарбида на поверхности накапливается углерод. По аналогии со сплавами Fe-Si можно предположить, что атомы кремния претерпевают быстрое анодное окисление с образованием SiO_2 [18]. Суммарное уравнение реакции анодного растворения силикокарбида железа можно записать следующим образом:



Потенциалы полной пассивации для обеих карбидных фаз близки к значению, полученному для железа. Это дает основания полагать, что процессы пассивации идут одинаково с образованием защитного слоя $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [20, 21]. В случае силикокарбида в состав пассивной пленки может входить и SiO_2 , что, однако, не повышает ее защитные свойства по сравнению с цементитом.

Токи растворения из пассивного состояния для обеих карбидных фаз близки и на два порядка выше, чем у железа. Причиной этого может быть большое количество границ, характерное для нанокристаллического состояния карбидных образцов, которое в кислых средах ухудшает защитные свойства пассивных пленок [22], или углерод, выделяющийся на поверхности при растворении карбидов [7, 8].

Известно, что предварительная выдержка сплавов Fe-Si и силицидов в коррозионно-активных средах, за исключением сильнощелочных и содержащих ионы F^- , приводит к снижению скорости коррозии из-за образования на поверхности защитного слоя SiO_2 . В частности, в [23] для кремнистых чугунов с 13–18% Si после 24 ч выдержки в сернокислом растворе потенциал коррозии увеличивался на 700 мВ, на кривой исчезала область активного растворения. В случае силикокарбида железа предварительная выдержка в сернокислом растворе не приводит к значительным изменениям (рис. 6). Вероятно, накопление на поверхности углерода не позволяет SiO_2 сформировать сплошную защитную пленку. Отсутствие защитного эффекта слоев SiO_2 при одновременном присутствии на поверхности углерода установлено нами ранее при исследовании

Таблица 1. Параметры поляризационных кривых (в мВ и мА/см^2) армко Fe, Fe_3C и Fe_3SiC в зависимости от предварительной выдержки (t) в растворе $0.05\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.45\text{M Na}_2\text{SO}_4$

Образец	t	$E_{\text{кор}}$	$I(E = -400\text{мВ})$	$I(E = -100\text{мВ})$	$i_{\text{анод}}$	$i_{\text{кат}}$
Армко Fe	10 мин	-326	-0.57	115	180	0.05
Fe_3C	10 мин	-197	-25	1.9	85	-4
	24 ч	-216	—	2.5	56	-6
Fe_3SiC	10 мин	-286	-25	30	107	-3
	24 ч	-340	—	19	23	-3

коррозии порошков на основе Fe и сплава Fe-Si, полученных механоактивацией в органических средах [24, 25].

С другой стороны, образующиеся при выдержке в кислоте относительно толстые покровные слои углерода сами оказывают некоторое экранирующее действие, что приводит к снижению максимального анодного тока, которое установлено как для силикокарбида, так и для цементита (табл. 1). По этой же причине могут возрастать наклоны анодных кривых после предварительной выдержки: для цементита с ~90 до 150 мВ, для силикокарбида с ~30 до 70 мВ.

Высокая активность силикокарбида железа в катодном процессе, как у цементита, и низкая стойкость к анодному окислению, сопоставимая с железом, обуславливают низкую коррозионную стойкость силикокарбида в кислых средах. Оценка скорости коррозии с помощью поляризационных кривых показала, что для силикокарбида в сернокислом растворе она на порядок превышает скорость коррозии железа.

Сопоставим электрохимические свойства силикокарбида с его кристаллическим строением. Со-

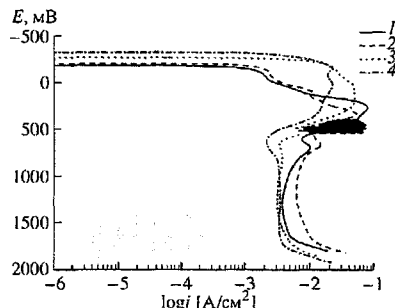


Рис. 6. Анодные кривые Fe_3C (1, 2) и Fe_3SiC (3, 4) в $0.05\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.45\text{M Na}_2\text{SO}_4$. Время предварительной выдержки в коррозионной среде: 10 мин – 1 и 3; 24 ч – 2 и 4.

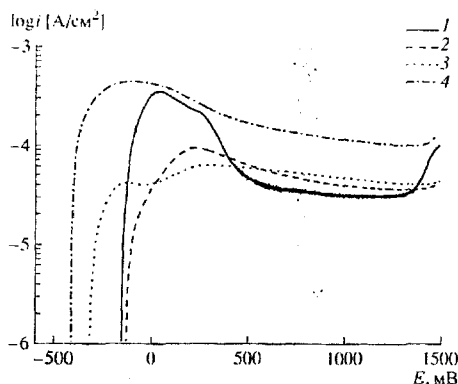


Рис. 7. Анодные кривые Fe_3C (1) и Fe_3SiC (2–4) в боратном буферном растворе с $\text{pH} = 6.3$: 1, 2, 4 – без катодной поляризации, 3 – предварительная катодная поляризация 10 мин при $E = -800$ мВ. Образец 4 после 30 с выдержки в 5М NaOH.

гласно структурным исследованиям окружение атомов железа в силикокарбиде можно разделить на 2 группы. Вероятно, первая группа с двумя атомами углерода ($2\text{C} + 2\text{Si}$) обеспечивает такое же низкое перенапряжение выделения водорода на силикокарбиде, как на цементите. Вторая группа атомов имеет преимущественное окружение атомами кремния ($1\text{C} + 2\text{Si}$) и ($1\text{C} + 3\text{Si}$), чем близка к сплавам Fe-Si и силицидам железа. Ионизация железа из сплавов Fe-Si и силицидов протекает при тех же потенциалах,

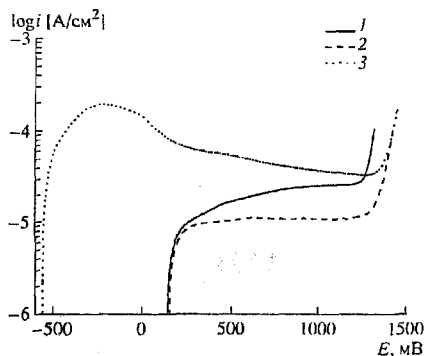


Рис. 8. Анодные кривые Fe_3C (1) и Fe_3SiC (2–3) в боратном буферном растворе с $\text{pH} = 7.4$: 1, 2 – без катодной поляризации, 3 – предварительная катодная поляризация 10 мин при $E = -800$ мВ.

что и Fe [18], которые меньше потенциалов ионизации железа из решетки цементита.

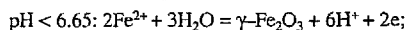
Таким образом, высокая активность силикокарбида по отношению к реакции восстановления водорода и низкая стойкость к анодному окислению обеспечивают ему значительно более низкую коррозионную стойкость в кислотах по сравнению с железом и цементитом. Подобно цементиту в углеродистых сталях, силикокарбид в кремнистых чугунах будет катодным включением и в определенных условиях может способствовать переходу материала в пассивное состояние. Характерной особенностью коррозии индивидуальных фаз как силикокарбида, так и цементита является снижение защитной способности оксидных пленок ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, SiO_2) из-за выделения на поверхности углерода.

Коррозионно-электрохимическое поведение силикокарбида железа в нейтральных средах

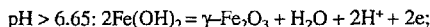
Анодные кривые для силикокарбида в боратном буферном растворе с $\text{pH} = 6.3$ представлены на рис. 7.

После предварительной катодной поляризации кривая характеризуется двумя пиками. Первый из них при $E = -130$ мВ связан с растворением и пассивацией Fe_3SiC . По своему положению он гораздо ближе к максимуму растворения железа (~ 200 мВ), чем к цементиту (~ 30 мВ) [7, 8]. По увеличению электрохимической устойчивости материалы располагаются в тот же ряд, что и в кислых средах: железо < силикокарбид < цементит.

При увеличении pH до 7.4 (рис. 8) потенциал максимума растворения силикокарбида смещается на 100–110 мВ в отрицательную сторону, что согласуется с образованием $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при переходе в пассивное состояние по реакциям:



$$dE/d\text{pH} = -0.177,$$



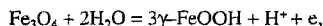
$$dE/d\text{pH} = -0.059.$$

Такой же сдвиг анодных максимумов наблюдался ранее для феррита и цементита в нанокompозитах $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$ [7].

Второй пик при 230 мВ ($\text{pH} = 6.3$) наблюдается для обеих карбидных фаз. В [7] сделано предположение, что этот пик обусловлен дополнительным окислением пассивной пленки из-за присутствия углерода, повышающего ее дефектность. Внутренние слои пассивной пленки окисляются по реакциям:



Образующийся $\gamma\text{-FeOOH}$ нестабилен к превращению:



до потенциала $E = 1.12 - 0.059pH$ (В), и не защищает металл от окисления. Данный процесс приводит к накоплению на поверхности магнетита, что подтверждается данными Оже-спектроскопии (табл. 2).

Особенностью силикокарбида является более высокий потенциал коррозии по сравнению с цементитом, устанавливающийся при pH 6.3. Анодная кривая, полученная без предварительной катодной поляризации, содержит только один максимум, связанный с дополнительным окислением пассивной пленки. Причиной этого является значительное обогащение поверхности SiO_2 (табл. 2) после подготовки образца к испытаниям, по этой причине отношение Fe/Si на поверхности составляет 1.4, что отличается от объемного стехиометрического соотношения Fe/Si, равного 5. В отличие от сернокислого раствора, в менее агрессивном боратном растворе поверхностный слой SiO_2 относительно стабилен и сказывается на анодных процессах. Если на несколько секунд поместить образец силикокарбида в концентрированную щелочь, потенциал коррозии уменьшается, а максимум анодной кривой смещается к $E = -130$ мВ, соответствующему растворению силикокарбида.

Для детализации роли обогащенного SiO_2 поверхностного слоя в коррозионном поведении силикокарбида проведено сравнение циклических вольтамперных кривых силикокарбида и цементита (pH 6.3), полученных в диапазоне -300 – 1400 мВ (рис. 9). Для цементита с увеличением номера цикла анодные токи снижаются, особенно при потенциалах больше 250 мВ, вследствие накопления на поверхности Fe_3O_4 . Для силикокарбида анодные токи изначально меньше, чем у цементита, и практически не меняются с номером цикла. Присутствие на поверхности слоя, обогащенного SiO_2 , также приводит к слабой выраженности пассивационного участка по сравнению с цементитом.

Поверхностный слой, формирующийся на силикокарбиде и цементите при потенциале 1400 мВ в десятом цикле поляризации, анализировали методом Оже-спектроскопии с использованием ионного травления (рис. 10). Данные количественного анализа представлены в табл. 2. После поляризации цементита количество кислорода на поверхности увеличивается, что соответствует росту пассивной пленки. По изменению величины отношения Fe/O следует, что по глубине образца имеет место переход от FeOОН (Fe/O = 0.5) к Fe_3O_4 (0.75). Пассивную пленку на цементите не удалось удалить при травлении в течение 13 мин. Углерод наблюдается по всей глубине образца, следовательно, он присутствует в пассивной пленке цементита.

После поляризации силикокарбида поверхность обогащена Si (Fe/Si = 0.6) по сравнению с исходным состоянием поверхности (Fe/Si = 1.4). Судя по кривым (рис. 9б), этот состав поверхности формируется уже после первого цикла поляризации и обеспечива-

Таблица 2. Содержание элементов (ат. %) в поверхностном слое образцов Fe_3C и Fe_3SiC в зависимости от обработки и времени травления ионами Ag^+ ($t_{\text{трав}}$, мин)

Образец, обработка	$t_{\text{трав}}$	C	O	Fe	Si	Fe/O	Fe/Si
Fe_3C , мех. полировка	0	27	37	36	—	1.0	—
	0	3	69	28	—	0.4	—
	1	3	64	33	—	0.5	—
	5	3.5	55	41.5	—	0.75	—
	9	6	54	40	—	0.74	—
Fe_3SiC , мех. полировка	13	6	53	41	—	0.77	—
	0	12	57	18	13	—	1.4
	0	2.5	62	13.5	22	—	0.6
	1	1.5	64.5	10	24	—	0.4
	4	1.5	65.5	11	22	—	0.5
Fe_3SiC , анодная поляризация	7	3.5	35	35.5	26	—	1.4

ет постоянно анодного тока. Уже после 7 мин травления оксидной пленки на силикокарбиде наблюдается значительное уменьшение доли кислорода, что соответствует переходу к основе материала, т.е. оксидная пленка на силикокарбиде значительно тоньше, чем на цементите.

Оксидная пленка на силикокарбиде характеризуется отсутствием перераспределения компонентов, характерным для сплавов Fe–Si, когда наружная часть преимущественно состоит из SiO_2 , а внутренняя из смешанного оксида Fe (II) и Si [10]. Возможно, верхняя часть пленки включает соединения Fe (III), осажденные на поверхности из раствора, что должно приводить к повышению шероховатости поверхности. Данные АСМ (рис. 11, табл. 3) свидетельствуют, что шероховатость оксидной пленки на силикокарбиде действительно выше, чем на цементите.

Осажденные на поверхности соединения, по-видимому, не оказывают защитного эффекта, определяющую роль играет изначально присутствующий тонкий поверхностный слой, обогащенный SiO_2 . В случае же цементита поляризация приводит к росту пассивной пленки, ее защитные свойства постепенно улучшаются, и в ходе 10 цикла поляризации ток полной пассивации для цементита в 2 раза ниже, чем для силикокарбида.

Сравнение стойкости к локальной активации (добавки NaCl 10^{-3} – 0.5 М) цементита и силикокарбида было проведено в боратном буферном растворе с pH 7.4, в котором образцы самопассивировались (рис. 12). Цементит стабилен к локальной активации при 10^{-2} М NaCl; активируется при 10^{-3} М; полностью депассивируется при 0.5 и 0.1 М NaCl, что приводит к появлению на анодных кривых характерного максимума растворения и пассивации.

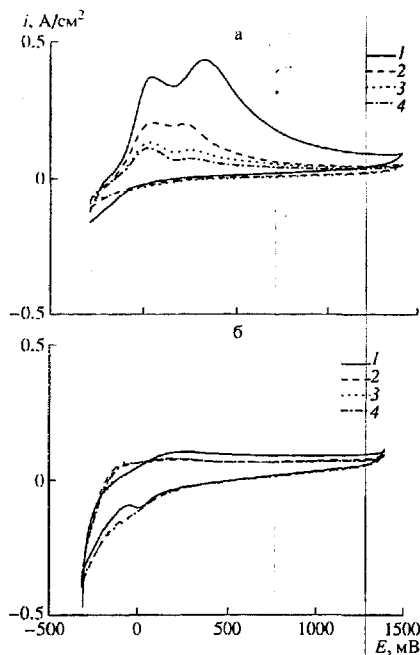


Рис. 9. Циклические вольтамперные кривые Fe_3C (а) и Fe_3SiC (б) в боратном буферном растворе с pH 6.3. Диапазон $-300-1400$ мВ, скорость развертки потенциала -2 мВ/с. Номера циклов указаны на рисунке.

Силикокарбид, в отличие от цементита, не подвергается локальной активации при добавке 10^{-2}M NaCl. В 0.5 и 0.1M NaCl потенциал коррозии уменьшается и попадает в переходную область (см. кривую в растворе фона), что свидетельствует только о частичной депассивации образца. Большую стабильность силикокарбида к локальной активации и депассивации в хлоридных растворах по сравнению с цементитом, можно объяснить защитным действием поверхностного слоя, обогащенного SiO_2 . С другой стороны, если цементит в 0.1 и 0.5M NaCl подвергался равномерной коррозии, то на частично депассивированном силикокарбиде формировались локальные коррозионные поражения.

Таким образом, наибольшие отличия анодного поведения цементита и силикокарбида в нейтральных средах касаются процессов пассивации и локальной активации и связаны с действием изначально присутствующего на поверхности силикокарбида слоя, обогащенного SiO_2 .

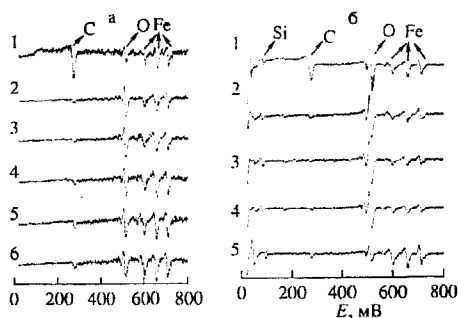


Рис. 10. Оже-спектры Fe_3C (а) и Fe_3SiC (б) после механической полировки (1) и поляризации (2-5). Ионное травление, образец (а): 2-6 - 0, 1, 5, 9 и 13 мин соответственно; образец (б): 2-5 - 0, 1, 4 и 7 мин соответственно.

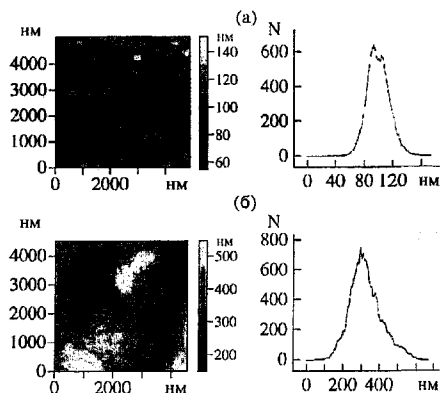


Рис. 11. Топография оксидной пленки и распределение высот на Fe_3C (а) и Fe_3SiC (б) после поляризации до 1400 мВ

Таблица 3. Характеристики шероховатости пленки, формирующейся на цементите и силикокарбиде при разной площади сканирования S , nm^2 : максимальный размах высот R_{max} ; средняя арифметическая R_a и средняя квадратичная R_q шероховатость.

Образец	S , nm^2	R_{max} , нм	R_a , нм	R_q , нм
Fe_3C	1000×1000	43	5	6.5
	5000×5000	165	13	16
Fe_3SiC	1000×1000	268	22	35
	5000×5000	659	69	88

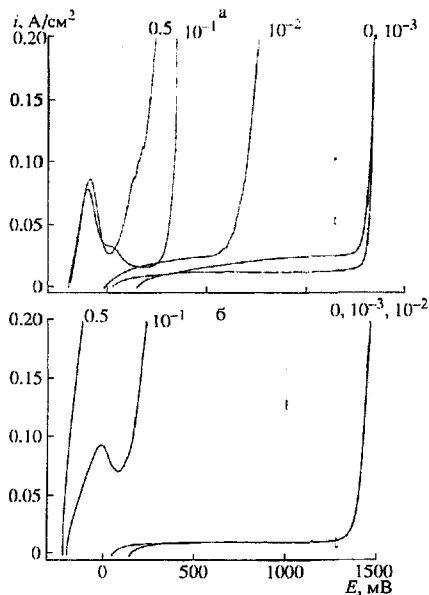


Рис. 12. Анодные кривые Fe_3C (а) и Fe_5SiC (б) в боратном буферном растворе с pH 7.4 с добавками NaCl (10^{-3} – 0.5M). Концентрация NaCl указана на рисунках

ВЫВОДЫ

1. Механосплавлением с последующим прессованием получены объемные образцы индивидуальных фаз силикокарбида железа Fe_3C и карбида железа Fe_5SiC , как модели неметаллических включений, входящих в состав углеродистых сталей и кремнистых чугунов.

2. Показано, что силикокарбид железа обладает одновременно высокой активностью по отношению к реакции восстановления водорода и низкой стойкостью к анодному окислению. Электрохимические свойства силикокарбида обусловлены наличием в кристаллической решетке атомных групп с преимущественным окружением атомов железа атомами углерода или кремния.

3. Особенностью коррозии силикокарбида железа в кислых и нейтральных средах является снижение защитной способности оксидных пленок ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$, SiO_2) из-за выделения на поверхности углерода, что также характерно и для цементита.

4. В нейтральных средах на анодной кривой силикокарбида и цементита наблюдается два максимума, связанные с растворением фазы и дополнительным окислением пассивной пленки. Силикокарбид характеризуется более низкими токами

растворения, большей стойкостью к локальной активации и депассивации по сравнению с цементитом, что связано с присутствием на поверхности слоя, обогащенного SiO_2 .

Работа поддержана грантом РФФИ № 07-04-96006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Княжева В.М., Колотыркин Я.М., Бабич С.Г. // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 2. С. 163.
2. Княжева В.М., Бабич С.Г., Стояновская Т.Н., Цимлянская Т.Г. // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 6. С. 930.
3. Княжева В.М., Крючкова Л.А., Упорова В.А., Нудда Л.А. // Защита металлов. 1979. Т. 15. № 1. С. 39.
4. Шульга А.В., Никишинов В.В. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 2. С. 209.
5. Колотыркин Я.М., Княжева В.М. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. 1974. Т. 3. С. 5.
6. Коростылева Т.К., Подобаев Н.И., Девяткина Т.С. и др. // Защита металлов. 1982. Т. 18. № 4. С. 551.
7. Сюгаев А.В., Ломаева С.Ф., Решетников С.М. // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 1. С. 51.
8. Сюгаев А.В., Ломаева С.Ф., Шуранин А.С. и др. // Коррозия: защита, материалы. 2007. № 1. С. 2.
9. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. М.: Мир. 1971. Т. 2. 464 с.
10. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1986. 359 с.
11. Иванов В.В., Паранин А.С., Вихрев А.Н. Патент № 2083328 РФ // МПК B22 F3/087. 1996. № 25. С. 4.
12. Voronina E.V., Ershov N.V., Ageev A.L., Babanov Yu.A. // Phys. Stat. Sol.(b). 1990. V. 160. P. 625.
13. Карлсон Т.А. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия / Пер. с англ. Л.: Машиностроение, 1981. 431 с.
14. Powder Diffraction File, Alphabetical Index, Inorganic Phases. International Center for Diffraction Data. Pennsylvania, 1985.
15. Ravel B. Program "ATOMS", vers. 2.46b. University of Washington, 1996.
16. Ломаева С.Ф., Елсуков Е.П., Маратканова А.Н. и др. // ФММ. 2005. Т. 99. № 6. С. 42.
17. Гаврилюк В.Г. Распределение углерода в стали. Киев: Наукова думка, 1987. С. 208.
18. Аитов Р.Г., Шейн А.Б. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 6. С. 895.
19. Поврозник В.С., Шейн А.Б. // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 2. С. 216.
20. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л.: Химия, 1989. 320 с.
21. Кеши Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. М.: Металлургия, 1984. 400 с.
22. Wang S., Lewis J.K., Roberge P.R., Erb U. // Scripta Metall. et Mater. 1994. V. 32. P. 735.
23. Новицкий В.С., Кузуб Л.Г., Кузуб В.С. и др. // Защита металлов. 1982. Т. 18. № 6. С. 924.
24. Сюгаев А.В., Ломаева С.Ф., Решетников С.М. // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 2. С. 259.
25. Сюгаев А.В., Ломаева С.Ф., Решетников С.М. // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 4. С. 348.