

## СЕКЦИЯ 4. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{Fe}+\text{TiC}+\text{Fe}_3\text{C}$

**Сюгаев А.В., Лялина Н.В.**

*Руководитель – д.ф.-м.н. Ломаева С.Ф.*

Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск,

e-mail:uds@pti.udm.ru

Из композиционных материалов на металлической основе перспективными материалами являются карбидостали, которые представляют собой композиты с карбидной упрочняющей фазой, равномерно распределенной в вязкой металлической матрице. Известно, что в наноструктурированных материалах благодаря высокой дисперсности (менее 100 нм) фаз и кристаллитов возникают дополнительные возможности для улучшения полезных свойств. С этой точки зрения представляет интерес получение и исследование наноструктурированных аналогов карбидосталей, полученных методом механического сплавления.

Объектами исследования являлись компактированные нанокристаллические материалы Fe - карбиды железа и титана, полученные магнитно-импульсным прессованием порошковых систем железо-титан-углерод, приготовленных методом механосплавления из смесей различного состава:

- 1) смесь порошков железа, титана, графита в соотношении 70:15:15 ат.%, в среде аргона, время механоактивации  $t_{\text{МА}}=16$  ч; (обр. 1 -  $\text{Fe}_{70}\text{Ti}_{15}\text{C}_{15}$ );
- 2) смесь порошков железа и карбида TiC в соотношении 70:30 ат.%, в среде аргона,  $t_{\text{МА}}=16$  ч; (обр. 2 -  $\text{Fe}_{70}\text{TiC}_{30}$ );
- 3) смесь порошков железа и карбида TiC в соотношении 70:30 ат.%, в среде аргона,  $t_{\text{МА}}=8$  ч; затем добавляли 1 г меди и измельчали еще 8 ч; (обр. 3 -  $\text{Fe}_{70}\text{TiC}_{30}/\text{Cu}$ ).
- 4,5) смесь порошков железа и титана в соотношении 70:15 ат.%, в среде толуола,  $t_{\text{МА}}=20$  и 32 ч; (обр. 4  $\text{Fe}_{70}\text{Ti}_{15}/\text{тол}20$  и обр. 5 -  $\text{Fe}_{70}\text{Ti}_{15}/\text{тол}32$ );
- 6) смесь порошков железа и титана в соотношении 70:15 ат.%, в среде толуола с добавкой 3% винилтриэтоксисилана,  $t_{\text{МА}}=32$  ч; (обр. 6 -  $\text{Fe}_{70}\text{Ti}_{15}/\text{ВТЭС}$ ).

Компактирование проводили при непрерывной вакуумной откачке импульсом высокого давления амплитудой 2 ГПа и длительностью 300 мкс.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{CuK}_\alpha$  фильтрованном излучении. Исследования методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проведены на сканирующем зондовом микроскопе Р47-SPM-MDT. Для выявления фазово-структурных особенностей поверхность компактов травили 3% раствором азотной кислоты в спирте.

Электрохимические свойства полученных систем исследованы на потенциостате IPC-Pro в широком диапазоне сред, моделирующих наиболее

распространенные случаи коррозии: сернокислые, сульфатно-щелочные, боратные растворы, в том числе с добавками ионов депассиваторов. Поскольку карбиды переходных металлов характеризуются низкими значениями перенапряжения катодного выделения водорода, проведена оценка электрокаталитических свойств компактов.

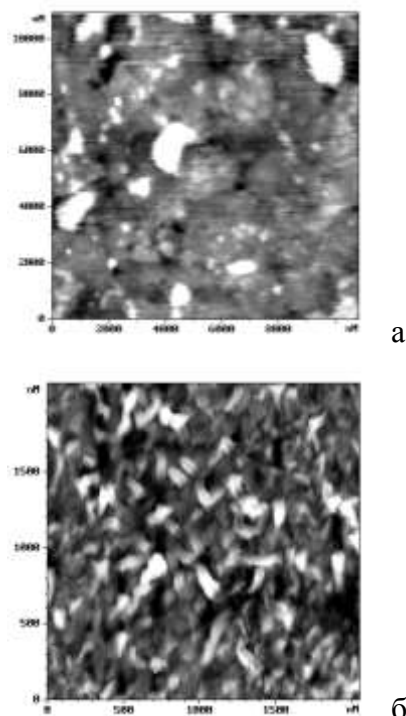


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности компактов: а-Fe(70)TiC(30); б-Fe70Ti15/ВТЭС.

Полученные компакты являются трехфазными системами: ОЦК-Fe+TiC+Fe<sub>3</sub>C, размер блоков когерентного рассеяния порядка ~20 нм для ОЦК-Fe и ~5 нм для карбидных фаз. Содержание TiC в компактах составляет ~20 мас.%, содержание цементита зависит от способа получения. Минимальное количество цементита в образце Fe(70)TiC(30) – 14 мас.%, максимальное содержание Fe<sub>3</sub>C в Fe70Ti15/ВТЭС – 64 мас.%. По данным АСМ включения карбидов имеют характерный размер 20 – 100 нм. На образце Fe(70)TiC(30), полученном из готового карбида титана, присутствуют значительно более крупные включения, с размерами 1÷10 мкм. Наиболее дисперсные и равномерно распределенные карбидные включения формируются в образцах, полученных в органических средах. В случае образца Fe70Ti15/ВТЭС они образуют сетчатую структуру.

На рис. 2 представлены анодные кривые компактов в боратном растворе с pH=7,4. При окислении цементита на поверхности накапливается углерод, который повышает дефектность пассивной пленки на компактах и вызывает ее дополнительное окисление до γ-FeOOH. В результате этого стойкость компактов к анодному окислению закономерно снижается с возрастанием содержания цементита.

Включения TiC, напротив, оказывают благоприятное влияние на пассивацию компактов. Для образца Fe70Ti15/тол20 пик активного растворения феррита вообще не наблюдается, что связано с формированием устойчивых смешанных оксидов на основе xFeO·yTiO<sub>2</sub> на границах включений TiC уже при потенциале коррозии. При образовании xFeO·yTiO<sub>2</sub>, исходя из термодинамических оценок, можно ожидать снижения потенциала полной пассивации на 200-400 мВ по сравнению с железом, что и наблюдается на практике при pH=6,3-9,0.

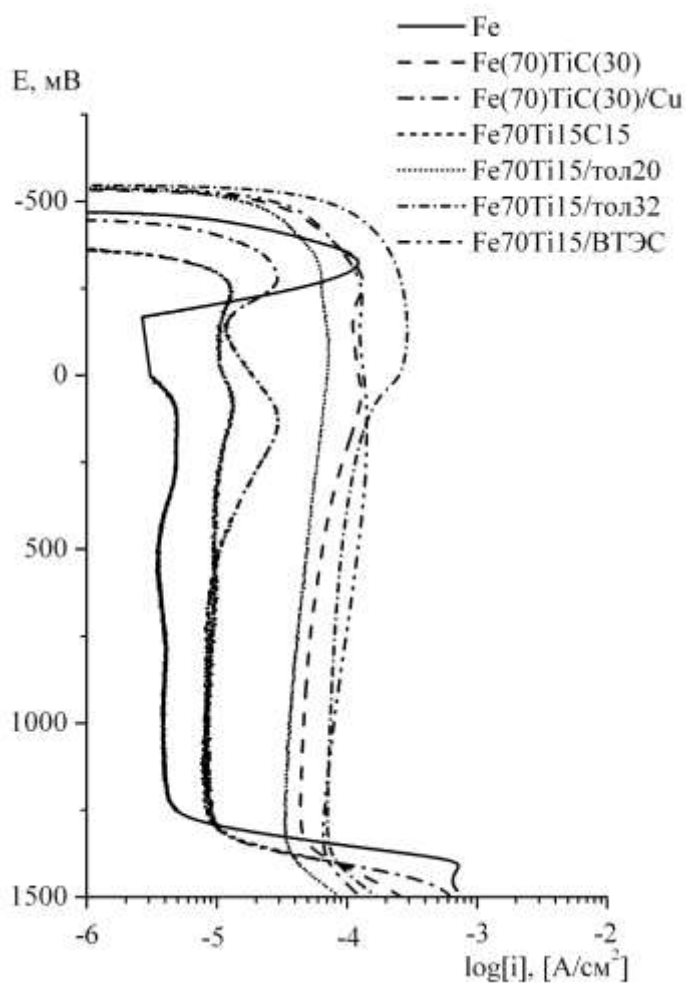


Рис. 2. Анодные кривые компактов в боратном растворе с pH=7,4.

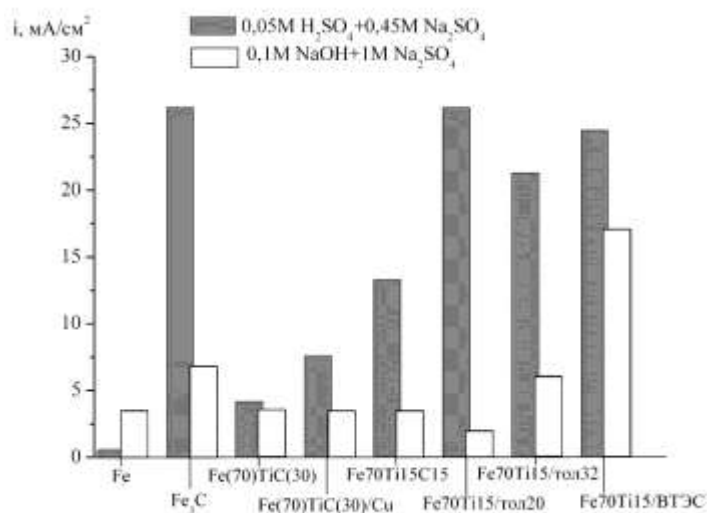


Рис.3. Катодные токи в кислом (pH=1,8) и щелочном (pH=13,0) сульфатных растворах при перенапряжении водородной реакции  $\eta_H = -400$  мВ.

В  $10^{-2}$ М NaCl потенциал локальной активации Fe70Ti15/тол20 на 300 мВ положительнее, чем у армко-Fe, следовательно, оксиды  $x\text{FeO} \cdot y\text{TiO}_2$  повышают стойкость к точечной коррозии.

Максимальные электрокаталитические свойства проявляют компакты, полученные измельчением в толуоле, при поляризации в кислых средах (рис.3). Скорость выделения водорода коррелирует с дисперсностью включений  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

Работа поддержана программой ОФН «Физика новых материалов и структур» «Научные основы создания объемных нанокompозиционных коррозионностойких материалов на основе железа с тугоплавкими фазами внедрения» и молодежным грантом Президиума УрО РАН (2009г.) «Механокompозиты на основе нановключений карбидов переходных металлов в проводящих матрицах – перспективные материалы для электрохимического получения водорода»