

УДК 621.793.7

**ФОРМИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КАРБИДНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ АРМАТУРНЫХ СТАЛЕЙ 35ГС И АТ400С И ИХ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ****Э.М.Акберов, Г.М.Тагирли, Т.И.Ширинов\*, А.Ш.Алиев, С.Ч.Вердиев, С.З.Джафарова***Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана  
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 29; e-mail: itpcht@lan.ab.az**\*Азербайджанский технический университет*

*Исследованы коррозионно-электрохимические свойства углеродистых арматурных сталей, обработанных термодиффузионным способом в твердой упаковке без защитной атмосферы. Измерены толщина и микротвердость полученных покрытий. Установлено, что на поверхности с относительно низким содержанием углерода ( $C_c=0.2\%$ ) возможно формирование защитных карбидных слоев, которые могут надежно защитить сталь от коррозионного разрушения даже в очень жестких условиях. Впервые осуществлено поверхностное легирование из твердой упаковки, содержащей одновременно порошки хрома и карбиды титана. Выявлено, что покрытия, сформированные из этой смеси, обладают лучшими коррозионно-электрохимическими свойствами, чем покрытия из других смесей.*  
**Ключевые слова:** легирование из твердой упаковки, карбидные покрытия

В настоящее время поверхностное легирование углеродистых сталей карбидообразующими элементами является более эффективным и надежным способом защиты этих сталей от коррозии в агрессивных средах. Данный способ основан на том экспериментальном факте, что некоторые d-элементы при определенных условиях образуют с углеродом коррозионно-стойкие и износостойкие карбиды различного состава. Среди этих карбидов наибольшей коррозионной стойкостью отличаются карбиды хрома и титана [1-4]. Хром с углеродом, в зависимости от концентрации углерода, в основном образует три карбида следующего состава:  $Cr_23C_6$ ,  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_3C_2$ , а титан образует только один карбид - монокарбид титана  $TiC$ . В первом карбиде хрома содержание углерода составляет 5.68 вес.%, а во втором и третьем - соответственно 9 и 13.34 вес.%. Монокарбид титана содержит 20.05 вес.% углерода. Подробно фазовый состав и кристаллическая структура указанных карбидов приведены в монографиях [5-6] и

справочных материалах [7]. При поверхностном легировании углеродистых сталей довольно широко используют термодиффузионный способ насыщения поверхности из газовой фазы. Теория и практика этого способа подробно описана в [5]. В литературе в основном обсуждаются физико-механические свойства углеродистых сталей, обработанных вышеуказанным способом, а коррозионно-электрохимические свойства этих сталей освещаются недостаточно широко, за исключением работ проведенных в НИФХИ им. Л.Я.Карпова. В связи с этим следует отметить, что эти работы, в основном осуществлялись на инструментальных и легированных сталях [5,8,9], а в некоторых случаях - на синтетических карбидах [1]. Термодиффузионному поверхностному легированию простых углеродистых сталей и их коррозионно-электрохимическим свойствам уделено недостаточное внимание. Это обстоятельство в некоторой степени обусловлено тем, что на обыкновенных углеродистых сталях формирование карбидных слоев

затруднено из-за высокого содержания в их составе серы и фосфора, которые, по широко распространенному мнению некоторых авторов, препятствуют образованию сплошных защитных покрытий [10].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования нами были выбраны арматурные стали марки 35ГС и Ат400С. Химический состав этих сталей приведен в табл.1. Перед диффузионным насыщением образцы с геометрическими размерами 25x10x2 на наждачной бумаге механически шлифовались, а затем на тонкозернистой бумаге (нулевка) полировались. После обезжиривания и сушки образцы поместили в стальной контейнер для диффузионного насыщения. Процесс осуществляли в твердой упаковке без защитной атмосферы. Для ограничения доступа кислорода твердую засыпку сверху покрывали стеклянным порошком. Поверхностное легирование проводили в порошках, состав которых приведен в табл.2. Поскольку процесс карбидобразования происходит при высоких температурах, в качестве нагревателя использовали печь сопротивления шахтного типа СНОЛ-1.6. После окончания процесса, в зависимости от поставленной задачи, контейнер охлаждали на воздухе или в самой печи до комнатной температуры. Затем образцы извлекали из

Исходя из вышесказанного, целью данного исследования было изучение возможности формирования защитных карбидных слоев на указанных сталях.

контейнера, тщательно очищали от остатков твердой засыпки, измеряли микротвердость на твердомере ПМТ-3. Толщину покрытия измеряли на микроскопе НЕОРНОТ-32, после чего на этих образцах проводили коррозионно-электрохимические измерения. Поляризационные кривые были сняты на потенциостатическом комплексе ПИ-50-1 с программатором ПР-8. Катодные и анодные кривые были сняты в квазипотенциодинамическом режиме со скоростью 12 мВ/мин. Все потенциалы приведены по насыщенному хлорсеребряному электроду сравнения. Кривые снимали, начиная от катодной в анодную сторону. Все электрохимические опыты проводили в термостатированной ячейке при  $t=25^{\circ}\text{C}$ . Коррозионные опыты проводили в динамическом режиме перемешивания раствора со скоростью 1270 об/мин. Перемешивание осуществляли с помощью асинхронного двигателя.

**Табл.1.** Химический состав арматурных сталей\*, в масс. %

Марка стали	Элементы								
	C	Mn	Si	Cr	Ni	S	P	Cu	Ni
35ГС	0.36	1.05	0.59	0.12	0.13	0.033	0.017	0.16	0.012
Ат400С	0.21	1.07	0.22	0.09	0.1	0.029	0.019	0.14	0.001

**Табл.2.** Химический состав и дисперсность твердых засыпок для поверхностного легирования, в масс%.

№	Состав, масс. %						
	Cr	Ti	Mo	TiC	KJ	NH <sub>4</sub> Cl	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	60	-	2	-	3	5	остальное

2	40	15	2	-	3	5	остальное
3	40	-	2	15	3	5	остальное
Диспер. меш.	250 (0.066мм)	250 (0.066мм)	150 (0.104мм)	250 (0.066мм)			150 (0.104мм)

\*Составы сталей были анализированы в лаборатории Бакинского сталелитейного завода

После коррозионных опытов методике, а затем измеряли скорость образцы обрабатывали по стандартной коррозии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл.2, стали 35ГС и Ат400С отличаются друг от друга содержанием углерода и кремния. Содержание всех остальных компонентов в сталях примерно одинаково. Процентное содержание углерода и кремния в стали 35ГС соответственно в 1.5 и 2.7 раз больше, чем в составе Ат400С. Как известно из литературных данных, наличие в составе некоторых элементов, таких как сера и фосфор, препятствуют формированию на поверхности углеродистых сталей сплошного карбидного покрытия [5]. С другой стороны, присутствие в составе Mn, Si, Ni, Cr и др. элементов не оказывает отрицательного влияния на качество покрытия. Основным компонентом, который оказывает существенное влияние на качество покрытия, является углерод. По сведению того же автора [5], при низком

содержании углерода ( $C_c \leq 0.2\%$ ) полученное покрытие является не сплошным, а со многими дефектами. Поэтому было бы интересно установить, образуются ли сплошные карбидные покрытия на использованных сталях, особенно на стали Ат400С, в составе которой содержание углерода составляет 0.21%. В табл.3 приведены значения микротвердости (по Виккерсу) и толщины карбидных покрытий, образовавшихся на сталях при  $t=1000^{\circ}C$ , в течение 6 часов. Как видно из табл.3, микротвердость сталей после диффузионной термообработки существенно увеличивается. В одной и той же засыпке микротвердость и толщина полученного покрытия на 35ГС выше, чем на Ат400С, что свидетельствует об определяющем влиянии углерода на указанные величины.

Табл.3. Условия диффузионного карбидообразования и параметры карбидных покрытий в различных засыпках.

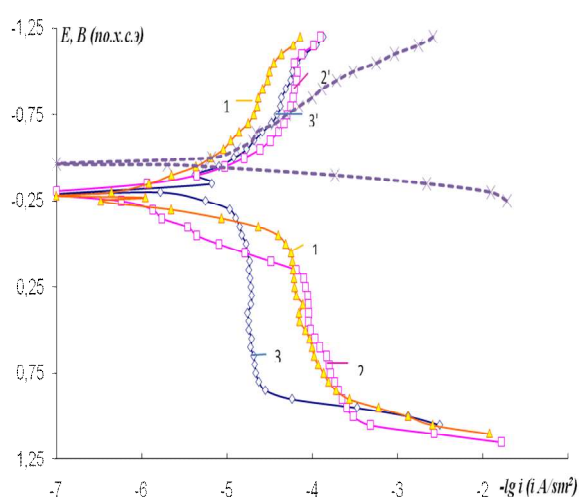
сталь	тв.засыпка	температура, °C	время, часы	Микротвердость, GPa		толщина, мкм
				до	после	
35ГС	№1	1000	6	0.224	1.37	20
35ГС	№2	1000	6	-	1.58	24
35ГС	№3	1000	6	-	1.8	28
Ат400С	№1	1000	6	0.1607	1.141	16
Ат400С	№2	1000	6	-	1.4	21
Ат400С	№3	1000	6	-	1.32	27

Для изучения коррозионно-электрохимических свойств сформированных покрытий нами были сняты

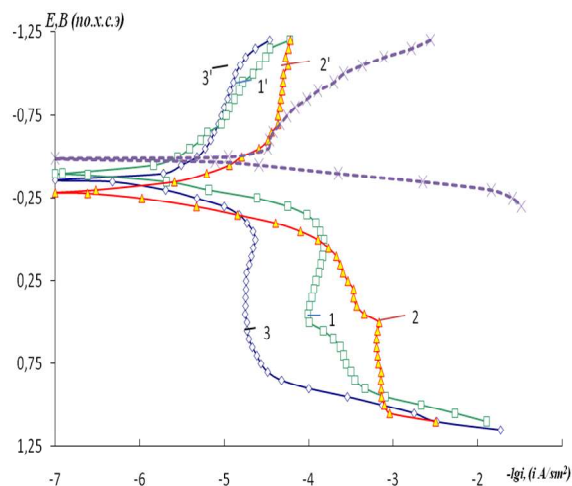
катодные и анодные поляризационные кривые на этих сталях в 3%NaCl. Эти кривые приведены на рис. 1 и 2. Как видно

из рисунков, по сравнению со сталью без покрытий (пунктирные кривые) на образцах с карбидными покрытиями потенциалы коррозии смещены в положительную сторону и плотности токов несравненно низкие. Более низкие токи наблюдаются на образцах, обработанных в засыпке №3. На образцах также наблюдаются протяженные пассивные участки ( $\Delta E=1.0\text{В}$  для засыпки №3), и после достижения  $E=1.0\text{В}$  образцы активируются с ускорением процесса питтинг-образования. Обращает внимание то, что процесс активации на образце №3 начинается несколько раньше, чем на других образцах, что ранее наблюдалось на синтетическом карбиде титана [1].

Несмотря на то обстоятельство, что кроме TiC на поверхности существуют еще карбиды хрома, коррозионно-электрохимическое поведение стали, в основном, по-видимому, определяется именно карбидом титана. На образце №1, где на поверхности сформированы только карбиды хрома, процесс активации начинается при более положительных (на 0.1-0.15В) потенциалах. В катодной области форма кривых полностью соответствует катодным кривым, которые наблюдаются на сталях в нейтральной среде, но с той разницей, что в данном случае плотности тока, соответствующие диффузной области предельного тока, более низкие.



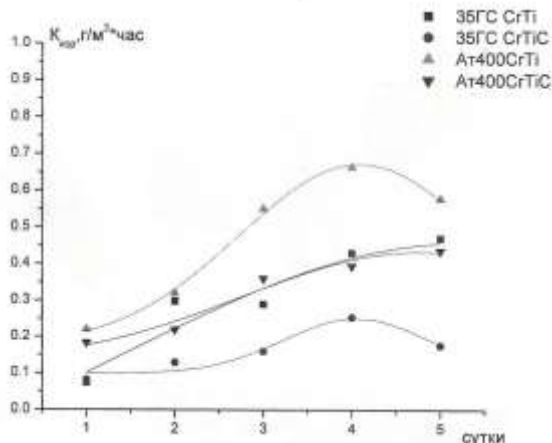
**Рис.1.** Анодные (1,2,3) и катодные (1',2',3') поляризационные кривые стали 35ГС, обработанной в различных засыпках. Раствор - 3%-ный NaCl. Номера кривых соответствуют номеру засыпки в табл.1. Пунктир – сталь без покрытия.



**Рис.2.** Анодные (1,2,3) и катодные (1',2',3') поляризационные кривые стали At400C, обработанной в различных засыпках. Раствор - 3%-ный NaCl. Номера кривых соответствуют номеру засыпки в табл.1. Пунктир – сталь без покрытия.

**Рис.3.** Зависимость скорости коррозии сталей 35ГС и At400C, обработанных в

засыпках №2 и №3, от времени испытания. Раствор - 40%-ная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



На рис.3 приведены зависимости скорости коррозии сталей со смешанными карбидными покрытиями от времени испытания в более жесткой среде, т.е. в 40%  $H_2SO_4$ . Как видно, скорости коррозии сначала вопреки ожиданиям увеличиваются, а затем стабилизируются. Обычно на сталях скорость коррозии сначала высокая и, в зависимости от продолжительности испытания, может существенно уменьшаться до значения своего стационарного растворения. В данном случае с течением времени в результате взаимодействия покрытия с электролитом образуются дефекты на поверхности, через которые сталь корродирует с высокой скоростью, а затем число этих дефектов перестает увеличиваться, в результате чего растворение стали стабилизируется. Подобная точка зрения оправдана тем, что хромистые нержавеющие стали имеют способность «самовылечивания», т.е. очаг повреждения, через который происходит ускоренное растворение, со временем уменьшается. Анодное растворение

карбидов хрома и титана подобно нержавеющей сталям также имеют склонность к самовылечиванию. Данные по скорости коррозии показывают, что стали, подвергшиеся диффузионному насыщению в смеси №3, являются более коррозионно-стойкими, чем стали обработанные в смеси №2. Вполне вероятно, что подобная зависимость не случайна, так как по данным [1] TiC по сравнению с металлическим титаном более коррозионно-стойкий, он даже не имеет участка активного растворения положительнее своего стационарного потенциала, в то же время Ti при этих потенциалах имеет довольно значительный участок активного растворения. Наряду с этим следует отметить, что положительнее  $E=0.7В$  TiC усиленно растворяется. А при этих потенциалах Ti находится в устойчивом, пассивном состоянии.

Таким образом, проведенные исследования показали, что даже обычные арматурные стали можно подвергать диффузионному насыщению такими карбидообразователями, как Cr, Ti, а также карбидом титана, несмотря на то что содержание углерода в Ат400С находится в пределах 0.2%, т.е. ниже которого на стали трудно формировать карбидное покрытие. Полученные нами данные указывают, что даже в этом случае можно достаточно надежно защитить углеродистые стали от коррозии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Княжева В.М., Бабиц С.Г., Колотыркин Я.М., Кожевников В.Б., Металлоподобные соединения переходных металлов – новый класс коррозионно-стойких материалов и защитных покрытий. // Защита металлов. 1991. Том 2. №4. С. 603-616.
2. Кожевников В.Б., Бабиц С.Г., Княжева В.М. Коррозионно-электрохимические свойства и электронное строение карбидов нитрида и карбонитрида хрома. // Защита металлов. 1990. Том 26. №5. С. 734-739.
3. Каспаров О.В., Коррозионно-электрохимическое поведение диффузионно-хромированных углеродистых сталей в агрессивных средах. // Защита металлов. 2001. Том 37. №5. С. 477-484.
4. Шульга А.В., Никишанов В.В., Коррозионно-электрохимические свойства карбидных фаз. // Защита металлов. 1991. Том 27. №2. С. 209-215.

5. Дубинин Н.Д. Диффузионное хромирование сплавов. М.: Машиностроение. 1964 г. 452 ст.
6. Самсонов Г.В., Упадхья Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. Киев. 1974. 455 ст.
7. Термодинамические константы веществ выпуск 7. часть вторая. /Под ред. акад. В.П. Глушко. Москва. 1974. вып.7. часть II. 343 С.
8. Колотыркин Я.М., Новаковский В.М., Заец И.И., Зайцев И.Д., Ткач Г.А., Поверхностное противокоррозионное легирование черного металла карбидообразователями. //Защита металлов. 1984. Том 20. №1. С. 3-13.
9. Дубинин Н.Д., Жуков В.П., Бойков В.А. и др. Формирование шарикоподшипниковых сталей для повышения долговечности подшипников. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1986. №12. С.5-10.
10. Товажнянский Л.Л., Чуняева Л.О., Чуняев О.Н. Условия возникновения стационарного поверхностного реакционного фронта при диффузионном легировании железоуглеродистых сплавов карбидообразователями. //Вестник Национального Технического Университета "ХПИ". Сборник научных трудов. Тематический выпуск "Химия, химическая технология и экология". Харьков. НТУ "ХПИ". 2009. № 40. С.143-155.

**35ГС və Am400C ÇEŞİDLİ ARMATUR POLADLARI ÜZƏRİNDƏ BƏZİ KARBİDLƏRİN  
FORMALAŞDIRILMASI VƏ ONLARIN MÜXTƏLİF ELEKTROLİTLƏRDƏ KORROZİYA-  
ELEKTROKİMYƏVİ XASSƏLƏRİ**

*E.M.Əkbərov, H.M.Tahirli, T.İ.Şirinov, A.Ş.Əliev, S.Ç.Verdiev, S.Z.Cəfərova*

*Mühafizəedici atmosfərsiz, bərk halda qablaşdırılmış ovuntudan termodiffuziya usulu ilə işlənmiş karbonlu armatur poladlarının korroziya elektrokimyəvi xassələri tədqiq edilmişdir. Alınmış örtüklərin mikrobərklikləri və qalınlıqları ölçülmüşdür. Müəyyən edilmişdir ki, tərkibində karbonun miqdarı az olan ( $C_C=0,2\%$ ) poladlar üzərində, hətta sərt şəraitlərdə korroziyaya davamlı mühafizəedici karbid təbəqələri formalaşdırmaq olar. İlk dəfə olaraq tərkibində eyni zamanda həm xrom, həm də titan karbid ovuntusu olan tərkibdən səthi legirləmə həyata keçirilmişdir. Bu qarışıqdan formalaşdırılmış örtüklər digər qarışıqlardan alınmış örtüklərdən daha üstün korroziya-elektrokimyəvi xassələrə malikdirlər.*

*Açar sözlər: karbid təbəqələri, mikrobərklik, armatur poladlar*

**FORMATION OF SOME CARBIDE LAYERS ON SURFACES OF REINFORCING  
STEEL 35GS AND Am400C AND THEIR CORROSION-ELECTROCHEMICAL  
PROPERTIES IN VARIOUS ELECTROLYTES**

*E.M.Akberov, G.M.Tagirli, T.I.Shirinov, F.S.Aliev, S.C.Verdiev, S.Z.Jafarov*

*Corrosion-electrochemical properties of carbon reinforcing steel, processed by thermal diffusion method in solid package without protective atmosphere have been analysed. Thickness and microhardness of obtained coatings measured. It revealed that on the surface with relatively low carbon content ( $C_C = 0,2\%$ ) protective layers of carbide may be formed to reliably protect steel from corrosion attack even under critical conditions. For the first time, surface alloying from a solid package containing both chromium powder and titanium carbide has for the first time been carried out. It established that the coatings formed from this mixture have better corrosion-electrochemical properties than those from other mixtures.*

*Key words: carbide layers, microhardness, reinforcing steel*