

УДК 620.193.013:669.765.4

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СПЛАВОВ ВИСМУТ-СВИНЕЦ НА ИХ АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ В ХЛОРИДНОЙ СРЕДЕ

© Е.А. Корсакова, В.В. Экилик, А.Г. Бережная

Ключевые слова: анодное растворение; сплавы висмут-свинец; характеристические потенциалы и токи; раствор хлорида натрия.

Исследовано анодное поведение сплавов висмут-свинец в пассивном состоянии и при активации в зависимости от их состава и концентрации хлорида натрия. Сопоставлены поляризационные кривые чистых металлов и сплавов и установлены пороговые составы, отвечающие изменению природы компонента, ответственного за растворение сплава. Проведена оценка взаимовлияния анодных процессов, протекающих параллельно на компонентах при растворении гетерогенного сплава. Выявлена роль концентрации хлорида в характере полученных зависимостей.

В отличие от гомогенных сплавов коррозионно-электрохимическое поведение гетерогенных сплавов исследовано значительно меньше. При этом основное внимание уделялось вопросам их селективного растворения. Литературные данные о пассивации и депассивации в средах, близких к нейтральным, относятся к бинарным сплавам Sn-Pb [1], Cd-In [2], Sn-Cd [3], Sn-Bi [4–5], Cd-Bi [6–7], Sn-Zn [8–9]. Они свидетельствуют о специфическом влиянии природы и концентрации компонентов на протекающие процессы. Сведений по этим вопросам для сплавов Bi-Pb не обнаружено. С учетом особенностей анодного растворения висмута [10–11] и свинца [12–13] целесообразно рассмотреть анодное поведение их сплавов для широкого интервала составов в разбавленном и концентрированном растворе NaCl.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовали дисковые электроды из висмута, свинца и сплавов с содержанием висмута [Bi] (мас. %): 5, 10, 20 (доэвтектические по висмуту), 56,5 (эвтектический) и 60, 80, 90, 95, 98 (заэвтектические). Поляризационные кривые снимали в деаэрированных 0,1 М и 2 М растворах NaCl на катодно активированных электродах при ступенчатом изменении потенциала E с шагом 50 мВ и выдержкой в течение 1 мин. Значения E относили к нас. х. с. э.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодные кривые на чистых металлах демонстрируют сходство и различие в поведении висмута и свинца

Таблица 1

Зависимость основных характеристик анодных кривых прямого хода и плотностей тока при фиксированных E от содержания висмута в 0,1 М растворе NaCl

[Bi], %	0	5	10	20	56,5	60	80	90	95	98	100
$-E_{\text{кор}}$	0,67	0,66	0,65	0,63	0,58	0,58	0,57	0,59	0,58	0,59	0,58
$i_{E=0,5}$	0,83	0,48	0,22	0,27	0,30	0,26	0,28	0,13	0,12	0,06	0,12
$-E_{\text{ан,1}}$	0,45	0,45	0,45	0,50	0,50	0,45	0,50	0,45	0,50	0,45	0,40
$-E_{\text{ан,1}}$	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,30	0,35	0,30	0,30
$i_{\text{ан,1}}$	120	79	65	70	24	23	25	7,8	7,0	7,8	2,8
$i_{E=0}$	32	29	27	33	31	29	27	8,7	8,5	7,1	3,0
$E_{\text{ан,2}}$	0,75	0,20	0,15	0,10	-0,15	-0,15	-0,15	-0,10	-0,15	-0,15	-0,15
$E_{\text{ан,2}}$	1,00	0,40	0,30	0,30	0,25	0,15	0,15	–	–	–	0,35
$i_{\text{ан,2}}$	501	398	301	380	144	295	204	–	–	–	135
$E_{\text{ан,3}}$	–	–	–	–	0,45	0,30*	0,35*	0,45	0,35	0,45	0,40
$i_{\text{ан,3}}$	–	–	–	–	158	190	158	120	89	631	126
$i(E=1)$	34	95	112	35	44	56	62	85	71	83	8,9

Примечание. Здесь и в табл. 2 все E приведены в В, плотности тока i – в А/м²; $E_{\text{кор}}$, $E_{\text{ан}}$ и $E_{\text{ан}}$ – потенциалы соответственно коррозии, депассивации и анодных пиков; со звездочкой приведены координаты неявно выраженных пиков. Для свинца вместо $i_{E=1}$ использовано $i_{E=1,5}$, т. к. $E = 1$ В приходится на второй пик.

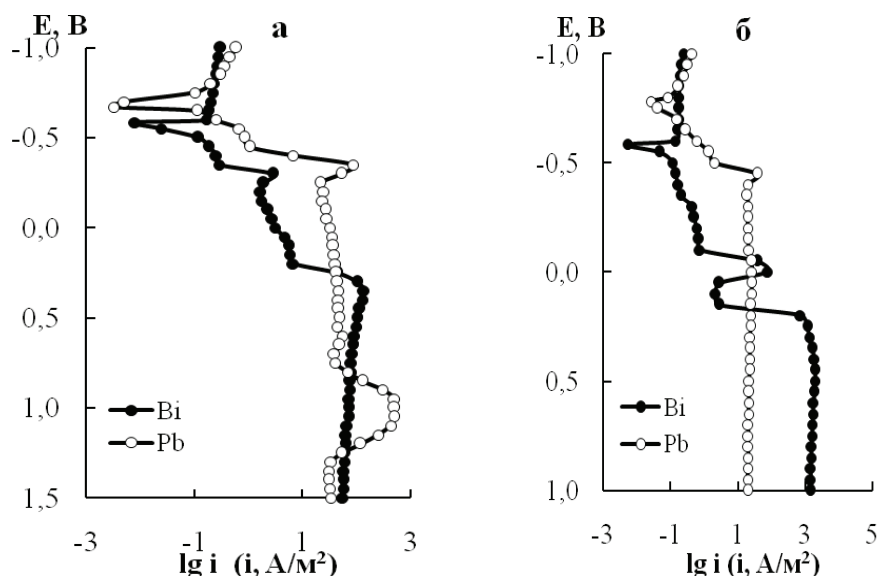


Рис. 1. Поляризационные кривые прямого хода на висмуте и свинце в 0,1 М (а) и 2 М (б) растворах NaCl

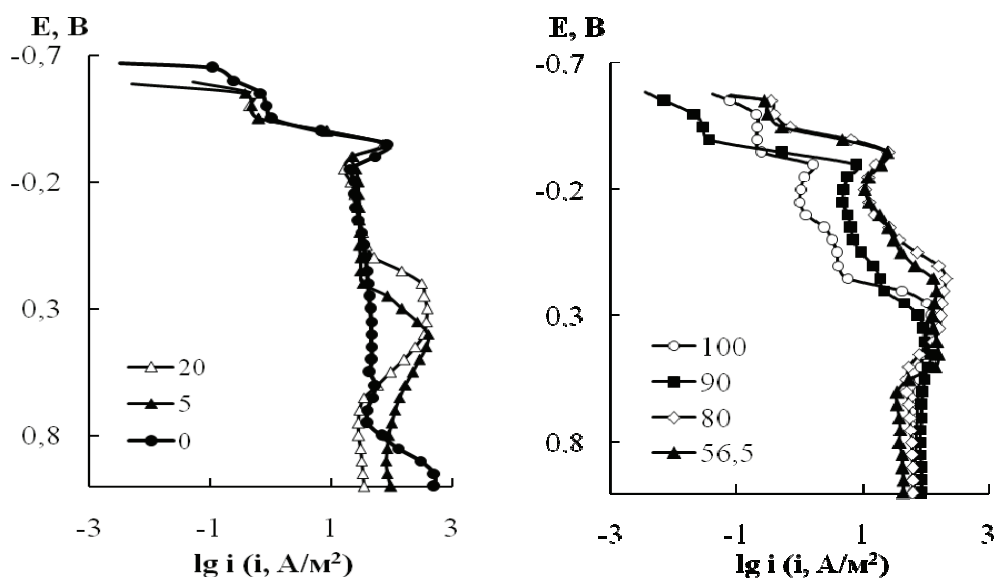


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые прямого хода в зависимости от содержания висмута в 0,1 М растворах NaCl

и их изменение в зависимости от концентрации C хлорида. В 0,1 М растворе различие кривых при сохранении их внешнего вида состоит только в величинах характеристических потенциалов и плотностей тока (рис. 1а, табл. 1), что несколько затрудняет анализ роли компонентов в кинетике растворения сплавов.

Тем не менее, полученные результаты позволяют предполагать, что доэвтектические сплавы с низким [Bi] при $E < 0,15$ В ведут себя подобно свинцу. На это указывают близкие значения токов растворения сплавов и свинца (рис. 2), который менее устойчив, чем висмут (рис. 1а). При $E > 0,15$ В, где скорости растворения висмута и свинца несколько сближаются, ситуация меняется. С одной стороны, $E_{\text{дп}}$ и координаты второго анодного пика на сплавах (рис. 2) ближе к таковым для висмута, однако второй пик вряд ли можно

отнести к одному компоненту. Об этом говорит тот факт, что с ростом [Bi] происходит расщепление второго пика с последующим переходом от второго к третьему пику (табл. 1). Кроме того, внешний вид вторых пиков сплавов и чистого висмута несколько различается. Поэтому в общем случае можно полагать, что происходит либо депассивация висмута с последующим селективным растворением сплава, либо изменение координат второго пика свинца за счет действия второго компонента, либо образование нового соединения.

При [Bi] > 80 % второй анодный пик пропадает, а третий становится достаточно четким. Одновременно происходит некоторое сближение ряда характеристик сплавов и висмута: $E_{\text{ан},1}$, $i_{\text{ан},1}$, $i_{E=0}$. Другие параметры меняются несколько раньше, вместе с расщеплением второго пика ($E_{\text{кор}}$ и $E_{\text{а},2}$) (табл. 1). Ряд величин: $E_{\text{а},1}$,

$i_{ан,2} \approx i_{ан,3}$ и $i_{E=1}$ – вообще мало чувствителен к составу сплава и с ростом [Bi] меняется несистематично. Это позволяет предположить, что доэвтектические сплавы ближе по своему анодному поведению к свинцу, заэвтектические – к висмуту, но этот переход является поэтапным и постепенным.

В 2 М растворе хлорида анодные кривые висмута и свинца существенно различаются (рис. 1), и это подтверждает высказанное ранее предположение о роли компонентов в кинетике растворения сплавов. Действительно, данные рис. 3 и табл. 2 свидетельствуют о достаточной близости кинетических характеристик доэвтектических сплавов с низким [Bi] и свинца, а также заэвтектических сплавов и висмута.

При общем внешнем сходстве анодных кривых сплавов и соответствующих металлов наблюдаются и различия. Например, значения $E_{кор}$ увеличиваются уже при [Bi] = 20 %, $E_{a,1}$ и $E_{ан,1}$ – для [Bi] > 98 %, а $i_{E=1}$ – во всем интервале изменения [Bi].

Катодные кривые обратного хода имеют пики, отвечающие восстановлению пленок, полученных при анодной поляризации. Это преимущественно средние хлориды свинца [12] и основные висмута, а также продукты гидролиза [11]. По данным табл. 3, бестоковые потенциалы $E_{i=0}$, которые обычно близки к равновесным потенциалам электродов второго рода [11, 12], увеличиваются с [Bi] и описывают равновесие для электродов третьего рода.

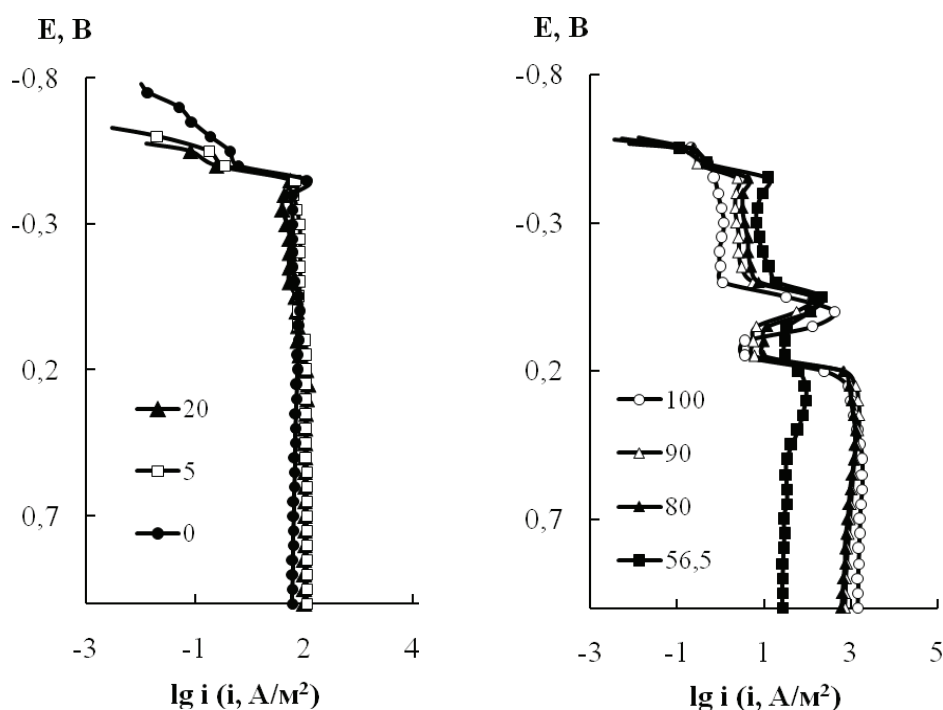


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые прямого хода в зависимости от содержания висмута в 2 М растворах NaCl

Таблица 2

Зависимость основных характеристик анодных кривых прямого хода на металлах и сплавах и плотностей тока при фиксированных E от содержания висмута в 2 М растворе NaCl

[Bi], %	0	5	10	20	56,5	60	80	90	95	98	100
$-E_{кор}$	0,78	0,63	0,64	0,58	0,57	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58
$-E_{дн,1}$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,35
$i_{E=-0,5}$	0,52	0,91	0,71	0,76	0,56	0,51	0,49	0,28	0,18	0,19	0,11
$-E_{ан,1}$	0,45	0,45*	0,45*	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45*	0,45*	0,45*	0,30*
$i_{ан,1}$	36	22*	18*	17	12	10	4,2	2,4*	1,3*	1,3*	0,44*
$E_{дн,2}$	-0,15	0,05	0,00	-0,10	-0,15	-0,15	-0,15	-0,15	-0,15	-0,15	-0,10
$E_{ан,2}$	-0,05	0,10*	0,05*	0,05*	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	0,00
$i_{ан,2}$	26	18*	15*	23*	217	204	123	123	107	58	75
$i_{E=0,1}$	24	18	13	14	29	30	5,6	5,6	5,7	3,8	2,1
$E_{дн,3}$	–	–	0,15	0,15	0,15	0,10	0,10	0,10	0,15	0,15	0,15
$E_{ан,3}$	–	–	0,30*	0,30*	0,30	0,30	0,40	0,40	0,40	0,50	0,45
$i_{ан,3}$	–	–	24*	38*	91	247	1550	1560	1620	1550	1940
$i_{E=1}$	17	19	21	32	26	110	741	724	891	1050	1380

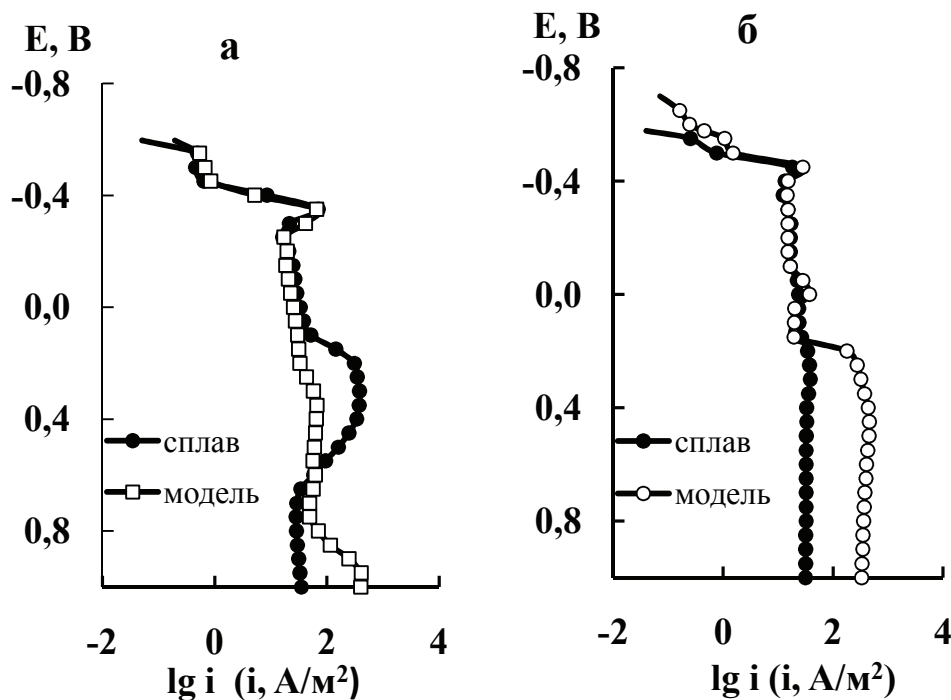


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые прямого хода сплава с $[Bi] = 20\%$ и модели в 0,1 М (а) и 2 М (б) растворе NaCl

Таблица 3

Зависимость основных характеристик катодных кривых обратного хода на металлах и сплавах от содержания висмута в 0,1 М растворе NaCl

[Bi], %	0	20	56,5	80	95	100
$-E_{i=0}$	0,41	0,32	0,29	0,25	0,22	0,17
$-E_{кп,1}$	0,50	0,50	0,45	0,45	0,50	0,55
$i_{кп,1}$	476	360	345	327	14	1,8
$-E_{кп,2}$	–	0,70	0,70	0,70	0,75	–
$-i_{кп,2}$	–	21	80	71	29	–
$E_{кп,3}$	–	–	–	1,0	1,1	1,05
$i_{кп,3}$	–	–	–	27	72	340

Примечание: в таблице не приведены координаты пиков для чистых металлов, которые не реализуются на сплавах.

Первый катодный пик относится к свинцу, и его интенсивность убывает при увеличении $[Bi]$. Потенциал этого пика близок к $E_{кп,1}$ для висмута, однако во втором случае интенсивность существенно ниже. Третий пик относится к висмуту, однако он эффективно подавляется добавкой свинца. Поэтому можно полагать, что основу пленок или, по крайней мере, их восстанавливаемой части составляет соль свинца. Поскольку второй пик отсутствует на чистых металлах, а его интенсивность проходит через максимум в зависимости от $[Bi]$, его логично отнести к двойной соли. Возможно, именно это является причиной изменения второго анодного пика сплавов по сравнению с чистым свинцом.

Оценку взаимного влияния компонентов проводили путем сопоставления анодных кривых сплава и модели двухэлектродной системы Pb-Bi при том же соот-

ношении площадей металлов. Как следует из данных рис. 4а, где в качестве примера приведены кривые для одного сплава в 0,1 М растворе, параллельное растворение металлов в модельной системе и компонентов сплава мало отличается до $E_{дп,2}$.

Напротив, аномально высокие скорости растворения сплава в районе второго пика и низкие после него не соответствуют скоростям растворения модели и являются следствием изменения $E_{ан,2}$, что может быть связано с образованием двойной соли. При $[Bi] \geq 90\%$ различие кривых сплавов и модели для всех E минимизируется.

В 2 М растворе кривые сплава и модели удовлетворительно соответствуют друг другу до $E_{дп,3}$ при $[Bi] \leq 60\%$, а при потенциалах третьей депассивации сплав более устойчив за счет действия пленки соли свинца (рис. 4б). При более высоком содержании висмута кривые модели и сплава, как и в 0,1 М растворах, достаточно хорошо совпадают при всех потенциалах.

ВЫВОДЫ

Анодное поведение доэвтектических по висмуту сплавов преимущественно определяется свинцом, а заэвтектических – висмутом. От этого правила возможны отклонения, поскольку соотношение скоростей висмута и свинца зависит от потенциала и концентрации хлорида.

Взаимовлияние компонентов сплава на анодное растворение мало заметно на сплавах с преобладанием свинца до начала вторичной депассивации и включая ее на сплавах с преобладанием висмута. При депассивации за исключением второго анодного пика в разбавленном растворе имеет место торможение процесса преимущественно за счет действия пленки солей свинца.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Нгуен Дык Ким, Сухотин А.М.* Анодное поведение и пассивность сплавов Sn-Pb // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 6. С. 945-948.
2. *Бережная А.Г., Экилик В.В.* Анодное поведение кадмия, индия и сплава CdIn эвтектического состава в боратном буферном растворе в присутствии сульфит- и иодид-ионов // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 2. С. 6-11.
3. *Экилик В.В., Геращенко А.А., Бережная А.Г.* Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов олово-кадмий в сульфатном растворе // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 8. С. 8-11.
4. *Экилик В.В., Бережная А.Г., Экилик Г.Н., Довбня Ю.В.* Коррозионно-электрохимическое поведение эвтектического сплава висмут-олово в сульфатном растворе // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 3. С. 21-28.
5. *Экилик В.В., Бережная А.Г., Довбня Ю.В., Экилик Г.Н.* Анодное растворение эвтектического сплава висмут-олово в боратных, сульфатно- и хлоридно-боратных растворах // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 5. С. 25-29.
6. *Бережная А.Г., Мишуров В.И., Экилик В.В.* Влияние pH на коррозионно-электрохимическое поведение кадмия, висмута и их сплава эвтектического состава в боратном растворе // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 9. С. 12-16.
7. *Бережная А.Г., Мишуров В.И., Экилик В.В.* Влияние состава сплавов кадмий-висмут на коррозионно-электрохимическое поведение в боратном растворе // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 4. С. 16-22.
8. *Бережная А.Г., Огарев П.И., Экилик В.В.* Электрохимическое поведение цинка, олова и сплавов олово-цинк в присутствии олеата натрия и бензотриазола // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 2. С. 16-21.
9. *Бережная А.Г., Огарев П.И., Экилик В.В., Чернова Е.А.* Анодное поведение цинка, олова и сплавов Zn-Sn в боратном буфере и в присутствии бензотриазола // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 10. С. 34-37.
10. *Кузнецов Ю.И., Решетников С.Ю.* Анодная пассивация висмута в водных растворах // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 1. С. 64-68.
11. *Экилик В.В., Корсакова Е.А., Бережная А.Г., Момотова Е.И.* Анодное поведение висмута в хлоридном растворе // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 12. С. 1-4.
12. *Экилик В.В., Тихомирова К.С., Бережная А.Г., Левинская Е.А.* Коррозионно-электрохимическое поведение свинца в растворах галогенидов // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 2. С. 1-8.
13. *Корсакова Е.А., Экилик В.В., Бережная А.Г., Тихомирова К.С.* Влияние концентрации хлорида натрия на анодное растворение свинца и действие олеата калия // Актуальные вопросы электрохимии и защиты от коррозии в решении экологических проблем: материалы докладов 1 Междунар. науч.-практ. конф. Тамбов: Изд-во ТГУ, 2012. С. 165-170.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Korsakova E.A., Ekilik V.V., Berezhnaya A.G. INFLUENCE OF COMPOSITION OF BISMUTH-LEAD ALLOYS ON THEIR ANODIC BEHAVIOUR

Anodic behaviour of lead-bismuth alloys in the passive state and when activated, depending on the composition and concentration of sodium chloride is studied. Polarization curves of pure metals and alloys were compared, and threshold compositions to meet changing nature of the component responsible for the dissolution of the alloy are set. The relative influence of anodic processes in parallel on the components of the dissolution of the heterogeneous alloy was assessed. The role of chloride concentration in the nature of the obtained relationships is identified.

Key words: anodic solution; lead-bismuth alloys; characteristics potentials and currents; sodium chloride solution.

УДК 541.138

ВЛИЯНИЕ ХРОМА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ (TiV)_{1-x}Cr_x

© Н.А. Медведева, Н.Е. Скрыбина, П.В. Головин

Ключевые слова: ВСС сплавы; сплав Ti-V-Cr; гидридообразующие элементы; катодное поведение сплавов. Изучено катодное поведение трехкомпонентных сплавов Ti-V-Cr в растворах КОН с переменной концентрацией. Показано, что увеличение содержания хрома в сплавах ведет к снижению перенапряжения реакции выделения водорода.

ВВЕДЕНИЕ

Среди перспективных материалов для хранения водорода особое место занимают ВСС сплавы с объемно центрированной кубической решеткой (ОЦК), например, системы Ti-V-Cr [1–2]. Несмотря на сравнительно небольшую сорбционную емкость, они способны поглощать до 3,8 мас. % водорода в варьруемой (в зависимости от состава) в удобном диапазоне температурой выхода водорода, что является важным фактом для их практического применения [3–4]. Однако до настоящего времени насыщение этих материалов осуществлялось в основном из газовой фазы [5–6].

В настоящем исследовании мы предприняли попытку установить оптимальные условия для электро-

химического введения водорода и влияния состава сплава на катодное поведение.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили трехкомпонентные сплавы системы (TiV)_{1-x}Cr_x в виде компактных электродов, полученные методом СВС [7] и гидридного цикла.

Фазовые превращения в гидридах (TiV)_{1-x}Cr_xH_y исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе STA449C Jupiter (NETZCH). Калориметрические измерения осуществляли в атмосфере аргона при нагреве со скоростью 10 °С/мин. Зарегистрированы ТГ- и ДСК-кривые.