

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 °C/мин. Зарегистрированы ТГ- и ДСК-кривые.

Структуру сплавов определяли рентгенофазовым анализом (дифрактометр SIEMENS D5000) в медном излучении с монохроматором. Параметры микроструктуры сплава рассчитывали с помощью программы Powder Cell 2.4.

Электроды для электрохимических исследований были армированы в оправу из полимеризованной эпоксидной смолы. Поверхность электродов (видимая площадь поверхности составляла $\sim 0,15\text{--}0,25\text{ см}^2$) последовательно шлифовали абразивными бумагами с уменьшающимся размером частиц абразива (до марки 1000), очищали от загрязнений этиловым спиртом, промывали рабочим раствором.

Рабочие растворы щелочи (0,05–1,0 М) готовили на бидистиллированной воде из 45 %-ного КОН марки «осч».

Поляризационные измерения осуществляли в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с использованием потенциостата Р-301 в условиях естественной аэрации при температуре $23 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. Регистрацию катодных поляризационных кривых осуществляли потенциодинамическим методом, скорость развертки потенциала составляла $2 \cdot 10^{-4}\text{ В/с}$. После установления стационарного потенциала задавали развертку потенциала со смещением его в катодную область.

При электрохимических исследованиях электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод, вспомогательным – платиновый. Потенциалы электрода приведены относительно н.в.э.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что сплавление гидридообразующих металлов с компонентами, которые не являются гидридообразующими при нормальных условиях, приводит, в общем случае, к образованию композиции, продукты гидрирования которой отличаются меньшей термической стабильностью. Следуя этой позиции, следует ожидать, что тройные сплавы Ti-V-Cr, в общем случае, будут показывать более низкую температуру разложения гидроксида, чем, например, Ti-V.

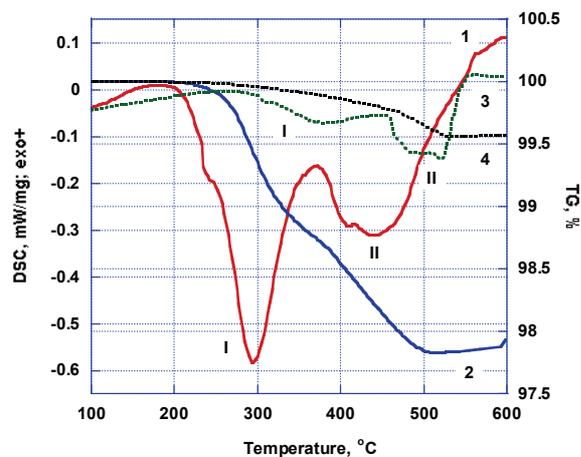


Рис. 1. DSC и TGA зависимости для сплавов $\text{TiV}_{0,8}\text{Cr}_{1,2}\text{H}_{5,29}$ (сплошная линия) и $\text{Ti}_{0,33}\text{V}_{1,27}\text{Cr}_{1,4}\text{H}_{0,98}$ (точки). Кривые 1 и 3 соответствуют DSC зависимостям; кривые 2 и 4 показывают изменение массы (TGA) при нагреве. I, II – этапы выхода водорода

Действительно, на основании проведенного эксперимента, нами установлено, что выход водорода из сплавов $\text{Ti}_{1,0}\text{V}_{0,8}\text{Cr}_{1,2}$ и $\text{Ti}_{0,33}\text{V}_{1,27}\text{Cr}_{1,4}$ осуществляется в два этапа, причем интенсивность выхода водорода на каждом этапе зависит от соотношения компонентов в сплаве (рис. 1).

Существенным фактором, влияющим на температуру выхода водорода как на первом, так и на втором этапе является соотношение между суммой гидридообразующих элементов (титана и ванадия) и содержанием хрома.

Проведенные нами рентгеноструктурные исследования показали, что в исходном состоянии тройные сплавы имеют объемно-центрированную кубическую (ОЦК) структуру, после насыщения водородом – гранецентрированную кубическую (ГЦК). Выход водорода на первом этапе нагрева (I, рис. 1) сопровождается структурно-фазовым переходом ГЦК \rightarrow ОЦК, на втором этапе (II) изменения структуры не происходит – сплав остается в ОЦК кристаллической модификации.

Поскольку два компонента сплава (титан и ванадий) являются гидридообразующими элементами, представляет интерес оценить зависимость содержания элементов, склонных к образованию гидридов на температуру выхода водорода. В то же время, эта зависимость будет отражать влияние содержания хрома на температуру десорбции водорода. Как следует из данных, приведенных на рис. 2, уменьшение содержания хрома в сплаве приводит к снижению температуры десорбции водорода как на первом, так и во втором этапе десорбции. В связи с этим особый интерес представляло оценить влияние хрома на электрохимическое поведение сплавов.

Для оценки влияния хрома были выбраны две контрольные композиции, соответствующие условно «высокому» и условно «низкому» содержанию хрома в интервале композиционного состава сплавов с ОЦК структурой. В силу того, что уменьшение содержания хрома существенно снижает температуру диссоциации водорода, на начальном этапе исследований была изучена композиция с «малым» и «большим» содержанием хрома.

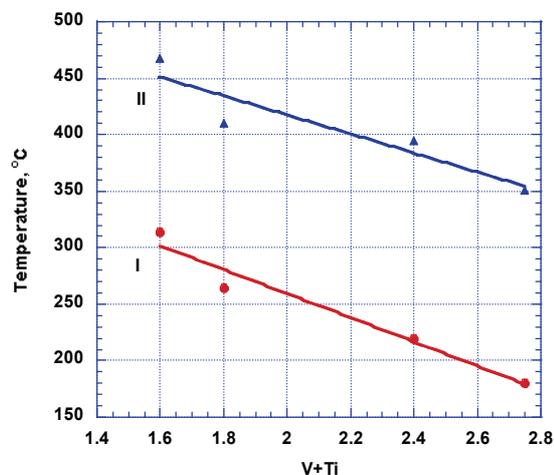


Рис. 2. Температура первого (I) и второго (II) фазового перехода в гидроксидах системы $\text{Ti}_x\text{V}_y\text{Cr}_z$, как функция суммы гидридообразующих компонентов (V + Ti)

Таблица 1

Параметры катодного процесса на сплавах системы (TiV) _{1-x} Cr _x в 1 М растворе КОН				
(V + Ti)	Cr	b_k , В	η , В ($\eta = a_k$ при $i_k = 1 \text{ A/cm}^2$)	i_k , A/M ² (при $E = -1,33 \text{ В}$)
(0,54 + 1,98) = 2,52	0,48	0,19	0,85	72,4
(1,98 + 0,54) = 2,52	0,48	0,17	0,87	161,9
(0,8 + 1,0) = 1,80	1,20	0,13	0,69	–
(1,27+0,33)=1,60	1,40	0,12	0,65	413,3

Экспериментально полученные катодные поляризационные кривые были обработаны и рассчитаны параметры катодного введения водорода (табл. 1). Анализ результатов, приведенных в табл. 1, позволил установить следующие закономерности. Увеличение содержания хрома снижает перенапряжение РВВ (рис. 3), иными словами это означает, что тройные сплавы с меньшим содержанием хрома предпочтительны с точки зрения катодных процессов. Однако, поскольку мы проанализировали влияние общего количества содержания гидридообразующих элементов, оставался неясным вопрос о роли конкретного гидридообразующего компонента сплава (титан, ванадий). Для анализа вклада каждого компонента (титана и ванадия) на электрохимическое поведение мы использовали композицию с одинаковым содержанием хрома, но разным соотношением титана и ванадия в сплаве. В наших условиях эксперимента таким требованиям удовлетворяет сплав (Ti_{1-x}V_x)_{2,52}Cr_{0,48}, где $x = 0,54$ или $1,98$.

Из полученных нами результатов (табл. 1, рис. 3) следует, что соотношение этих компонентов не существенно влияет на перенапряжение РВВ. Этот результат является весьма неожиданным, но может быть использован при разработке ВСС сплавов для электролитического насыщения водородом.

Анализ экспериментальных данных (табл. 1) позволяет заметить, что значения b_k для всех исследуемых композиций практически одинаковы, что указывает на схожий механизм реакции выделения водорода. Но при этом скорость катодного процесса (i_k) зависит от состава

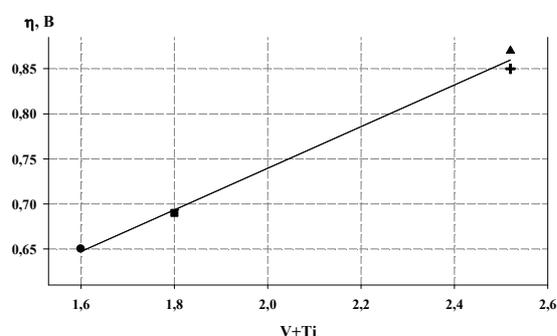


Рис. 3. Зависимость перенапряжения РВВ (η) от суммы гидридообразующих компонентов (V + Ti) для сплавов состава (Ti_{1-x}V_x)_{2,52}Cr_{0,48}, где $x = 0,54$ (+) и $x = 1,98$ (▲); Ti_{1,0}V_{0,8}Cr_{1,2} (■); Ti_{0,33}V_{1,27}Cr_{1,4} (●)

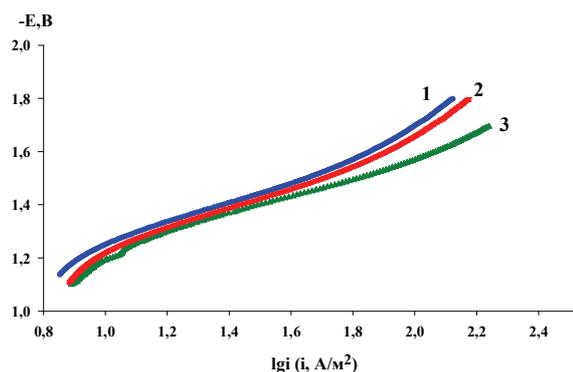


Рис. 4. Катодные поляризационные кривые для сплава Ti_{1,98}V_{0,54}Cr_{0,48} в растворе КОН различной концентрации, М: 1 – 0,05; 2 – 1,0; 3 – 0,1

сплава. Установлено, что из двух составов сплавов с одинаковым содержанием хрома скорость катодного процесса на порядок выше в сплаве с большим содержанием титана. Данный результат является противоположным тому, что было установлено на двойных сплавах [8–9]. Следовательно, введение хрома в состав сплава создает условия преимущественного взаимодействия компонентов сплава, что, по всей вероятности, и находит свое отражение в реакции выделения водорода.

Для оптимизации электролитического введения водорода в тройные композиции Ti-V-Cr были проведены исследования, позволяющие установить влияние концентрации раствора КОН на катодное поведение трехкомпонентных сплавов на примере Ti_{1,98}V_{0,54}Cr_{0,48}. Из данных, представленных на рис. 4, следует, что концентрация КОН практически не оказывает влияния на катодное поведение сплава, что дает нам основание использовать меньшую концентрацию щелочи.

Проведенные электрохимические исследования показали, что в целом параметры катодного процесса для трехкомпонентных сплавов Ti-V-Cr схожи с результатами, полученными для двухкомпонентных Ti-V сплавов [8–9]. А это, в свою очередь, свидетельствует о том, что наличие хрома в составе сплава не изменяет механизма РВВ, что позволяет адаптировать ранее полученные закономерности к трехкомпонентным сплавам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе установлено:

1. Существует определенная аналогия электрохимического поведения двух- и трехкомпонентных сплавов систем Ti-V и Ti-V-Cr.

2. Снижение содержания хрома в сплавах приводит к снижению температуры десорбции водорода, но при этом приводит к увеличению перенапряжения РВВ. Отсюда следует, что для оптимального состава трехкомпонентного сплава Ti-V-Cr, способного работать в условиях многократного циклирования сорбция/десорбция водорода, необходимо подобрать такой состав композиции, который будет удовлетворять одновременно двум критериям: оптимальной (минимально возможной в данных условиях эксперимента) температуре десорбции водорода и невысоким перенапря-

жениям для облегчения электрохимического введения водорода в сплавы.

3. При одном и том же содержании хрома, по-видимому, соотношение титана и ванадия является несущественным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Akiba E. et. al. The hydrogen storage characteristics of Ti-Cr-V alloys // J. of Alloys and Compounds. 1999. V. 288. P. 294-298.
2. Miraglia S., de 2. Rango P., Rivoirard S. et. al. Hydrogen sorption properties of compounds based on BCC $Ti_{1-x}V_xCr_{1+x+y}$ alloys // J. of Alloys and Compounds. 2012. V. 536. P. 1-6.
3. Skryabina N., Fruchart D., Miraglia S. et. al. Solid Compounds of Transition Elements // Solid State Phenomena. 2011. V. 170. P. 302-306.
4. Skryabina N., Fruchart D., Miraglia S. et. al. Phase Transformations in Ti-V-Cr-H Composition // Solid State Phenomena. 2011. V. 170. P. 302-306.
5. Kubo K., Itoh H., Takahashi T. et. al. Hydrogen absorbing properties and structures of Ti-Cr-Mo alloys // J. Alloy. Compd. 2003. V. 356-357. P. 452-455.
6. Iwase K., Nakamura Y., Mori K. et. al. Hydrogen absorption-desorption properties and crystal structure analysis of Ti-Cr-Mo alloys // J. Alloy. Compd. 2005. V. 404-406. P. 99-102.
7. Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Mantashyan A.A. et. al. New technique for producing the alloys based on transition metals // Carbon

Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Series. 2008. P. 783-794.

8. Головин П.В., Медведева Н.А., Скрыбина Н.Е. Катодное поведение сплавов на основе титана в реакции выделения водорода // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 17. С. 58-61.
9. Medvedeva N., Skryabina N., Golovin P. et. al. Electrocatalytic Activity of Alloy $Ti_{0.7}V_{0.3}$ in Hydrogen Evolution Reaction // International Symposium on Metal-Hydrogen Systems – Fundamentals and Applications (MH 2012). Japan, Kyoto, 21–26 October 2012. P. 498.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 11-08-96028_урал_а.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Medvedeva N.A., Skryabina N.E., Golovin P.V. EFFECT OF CHROMIUM ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF ALLOYS SYSTEM $(TiV)_{1-x}Cr_x$

The cathode behavior of Ti-V-Cr type of alloys in different concentration of KOH solution are studied. It is shown that increase in the Cr content in the alloy leads to decrease of overvoltage of hydrogen evolution reaction.

Key words: BCC alloys; alloy Ti-V-Cr; hydride-forming elements; cathode behavior of alloys.

УДК 620.193.013:669.765.4

К ВОПРОСУ О РОЛИ СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СПЛАВОВ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ В ПРИСУТСТВИИ БЕНЗОТРИАЗОЛА

© В.И. Мишуров, А.Г. Бережная, В.В. Экилик

Ключевые слова: кадмий; висмут; гетерогенные сплавы; анодное растворение; бензотриазол.

Рассмотрено влияние бензотриазола (БТА) на анодное поведение кадмия, висмута и их сплавов в нейтральных и слабощелочных боратных растворах. В нейтральных средах добавка заметно усиливает влияние фаз чистых компонентов на скорость растворения сплавов, кривые доэвтектических сплавов значительно искажаются. В слабощелочных растворах влияние бензотриазола незначительно. Особое место по электрохимическому поведению занимает сплав эвтектического состава.

Ранее было показано, что анодное поведение до- и заэвтектических сплавов определяется кинетическими закономерностями растворения кадмия [1]. В нейтральных и слабощелочных средах скорость растворения доэвтектических сплавов Cd-Bi практически не зависит от состава. С ростом содержания висмута в сплавах его вклад в общую скорость растворения увеличивается. Таким образом, скорость растворения сплавов кадмий-висмут в значительной степени определяется фазовым составом, конкретнее, содержанием фазы чистого компонента.

Наличие на поверхности комплексов, например с бензотриазолом (БТА), может оказывать существенное влияние на парциальные скорости компонентов, что, в свою очередь, способно увеличить влияние фаз чистых компонентов на анодную скорость растворения сплавов.

В нейтральных средах бензотриазол является добавкой молекулярного типа, а в щелочных может проявлять себя как анионоактивное соединение [2]. Это

делает интересным рассмотрение влияния БТА на электрохимическое поведение кадмия, висмута и гетерогенных сплавов Cd-Bi в боратных растворах с различным значением pH.

В нейтральных средах БТА оказывает разное влияние на электрохимическое поведение кадмия и висмута. В соответствии с этим меняется и вид анодных кривых сплавов. На Cd и сплавах с $[Bi]_0 \leq 60$ мас. % наблюдается значительное искажение вида поляризационных кривых в области потенциалов критических токов E_{an} и в пассивной области. Скорость процесса при $E_{an,1}$ существенно уменьшается, а при $E_{an,2}$ практически не меняется. Это ведет либо к перегибу на кривых (Cd, сплавы с $[Bi]_0 = 10$ и 20 %), либо проявлению одного расширенного пика (сплавы с $[Bi]_0 = 30, 40$ и 50 %). Переход в устойчивое пассивное состояние у кадмия и доэвтектических сплавов затруднен и продолжается в некоторых случаях вплоть до потенциалов выделения кислорода. В ходе спектрофотометрического анализа растворов, содержащих ионы Cd^{2+} и лиганды