

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

Таблица 1

Влияние БТА на характеристики анодных поляризационных кривых в нейтральных растворах

[Bi] ₀ , мас. %	-ΔE _{корр} , В	-ΔE _{ан,1} , В	ΔE _{ан,2} , В	γ _{ан,1}	γ _{ан,2}	γ при E, В		
						0,5	1,0	1,5
0	0,15	0,05	0	6,2	1,1	4,1	6,0	11
10	0	0	0	5,7	1,3	2,4	2,9	2,7
20	0	0	0	7,7	1,0	2,7	3,9	5,2
30	0	–	0,05	–	2,2	8,2	9,7	9,3
40	0	–	0	–	1,3	2,9	4,3	5,3
50	0	–	0,05	–	1,3	7,9	9,9	9,3
60	0,05	0	–	37,7	–	6,8	7,0	15,7
65	0,10	–	0	–	1,2	5,2	6,9	7,4
70	0,10	–	0	–	1,4	3,9	3,9	4,8
80	0	–	0	–	1,3	3,8	4,0	3,3
90	0,15	0,15	–	4,7	–	3,2	3,1	5,0
95	0,05	0,15	–	4,2	–	2,5	2,4	5,5
100	-0,05	–	–	–	–	1,2	1,0	-

Примечание: $\Delta E_{корр} = E_{корр}^0 - E_{корр}^A$, $\gamma = i_0/i_d$, где $E_{корр}^0$ и $E_{корр}^A$, а также i_0 и i_d – потенциалы коррозии электродов и скорости процесса в растворе без и при наличии БТА, соответственно. Прочерк означает отсутствие параметра на одной из кривых.

бензотриазола, образование комплексов не было выявлено. Вероятно, БТА адсорбируется на кадмиевой поверхности, препятствуя хемосорбции кислорода и образованию оксидно-гидроксидной пассивной пленки. Уменьшение тока способствует увеличению коэффициента торможения γ при росте E (табл. 1).

Бензотриазол практически не меняет вида анодных кривых заэвтектических сплавов. При наличии добавки уменьшается скорость процесса на всех характерных участках кривой (табл. 1). Область полной пассивации в отличие от доэвтектических сплавов выражена достаточно четко. Наличие в сплаве даже небольшого количества кадмия (5–10 мас. %) существенно меняет значение γ по сравнению с Bi. Неравномерное распределение эвтектической фазы и фазы чистого металла на поверхности, а также разный размер их кристаллов не позволяют проследить зависимость γ от химического состава сплавов. БТА более эффективен при анодном растворении сплавов с содержанием висмута 30 и 50–65 мас. %, где γ больше, чем на чистых металлах (табл. 1).

В слабощелочных растворах бензотриазол либо не меняет, либо слабо активирует анодное растворение висмута и ингибирует растворение кадмия. Наибольшее торможение добавкой растворения кадмия отвечает потенциалам анодных пиков $E_{ан,1}$ и $E_{ан,2}$, причем первый практически подавлен, и скорость процесса при $E_{ан,1}$ в 7,5 раза ниже, чем в растворе без БТА. При увеличении E тормозящее действие добавки снижается и практически не зависит от потенциала (табл. 2).

На анодной ветке поляризационной кривой доэвтектических сплавов торможение процесса реализуется только в области потенциалов пика. В пассивной области на сплавах с $[Bi]_0 \leq 30$ % добавка не влияет, а на системах с $[Bi]_0 > 30$ % увеличивает скорость анодного процесса. Более существенное ускорение процесса на всех участках поляризационной кривой наблюдается на сплаве эвтектического состава, что может быть связано с мелкокристаллической структурой. Особенности кристаллического строения сказываются на скорости как кадмиевой, о чем свидетельствует увеличение

тока первого анодного пика, так и висмутовой составляющей. Увеличение тока полной пассивации эвтектики за счет БТА в два раза больше, чем на чистом висмуте. Появление крупных кристаллитов висмута в заэвтектических сплавах приводит к уменьшению стимулирующего действия БТА по сравнению со сплавом эвтектического состава (табл. 2). Таким образом, действие добавки на анодное растворение сплавов определяется их составом, кристаллическим строением и потенциалом.

Меньшее влияние добавки бензотриазола на вид поляризационных кривых сплавов позволяет сравнить экспериментальные зависимости с кривыми, рассчитанными по аддитивной схеме с учетом мольных долей компонентов N :

$$i_{ад} = N_{Cd}i_{Cd} + N_{Bi}i_{Bi}$$

Таблица 2

Влияние БТА на характеристики анодных поляризационных кривых в слабощелочных растворах

[Bi] ₀ , мас. %	-E _{корр} , В	Значения γ при E, В			
		E _{ан}	-0,25	0	0,5
0	0,776	7,5	1,3	1,3	1,2
10	0,422	1,8	1,4	1,0	1,1
20	0,475	1,7	1,2	1,0	1,0
30	0,476	1,5	1,3	1,1	1,0
40	0,524	1,2	1,0	0,8	0,7
50	0,427	1,6	1,6	1,2	0,9
60	0,775/0,425	0,8	0,7	0,6	0,5
65	0,428	–	0,8	0,9	0,7
70	0,422	–	0,9	0,9	0,9
80	0,420	–	1,1	1,0	0,9
90	0,400	–	0,9	0,9	0,8
95	0,323	–	1,1	1,0	1,1
100	0,375	–	0,9	1,0	0,9

Таблица 3

Рассчитанные характеристики поляризационных кривых сплавов (слабощелочные растворы)

[Bi] ₀ , мас. %	Значения $i_{\text{экс}}/i_{\text{ад}}$ при $E, \text{ В}$					
	-0,7	-0,35	0,5	-0,7	-0,35	0,5
	без добавки			с БТА		
10	0,8	0,8	0,5	0,04	2,0	1,5
20	0,9	0,7	0,5	10	0,6	0,6
30	0,1	1,0	0,6	3,5	0,7	0,7
40	0,9	1,0	0,6	1,0	1,3	1,0
50	10	0,9	0,5	1,4	1,7	0,7
60	0,8	0,5	0,5	0,07	1,4	1,0
65	2,0	0,9	0,7	0,9	1,5	1,0
70	3,0	1,7	1,5	2,0	0,4	0,6
80	0,3	0,7	0,7	1,1	0,4	0,7
90	1,4	0,1	0,8	0,6	0,2	0,8
95	1,0	0,6	0,7	0,5	0,08	0,7

В чистом растворе и с БТА экспериментальные плотности токов на сплавах $i_{\text{экс}}$ в большинстве случаев отличаются от расчетных $i_{\text{ад}}$ (табл. 3).

Существенное несоответствие параметров экспериментальных поляризационных кривых и расчетных может быть обусловлено случайным и неравномерным распределением фазовых составляющих на поверхности и в глубине сплавов.

ВЫВОДЫ

1. Анодное поведение до- и заэвтектических сплавов в растворах без и при наличии бензотриазола определяется кинетическими закономерностями растворения кадмия. В нейтральных растворах в присутствии добавки усиливается различие во влиянии фаз чистого компонента.

2. Бензотриазол уменьшает скорость анодного процесса на кадмии, висмуте и сплавах Cd-Bi в нейтральных средах. Добавка облегчает пассивацию висмута, затрудняет пассивацию кадмия и доэвтектических сплавов, при этом величина защитного действия добавки растет при увеличении потенциала. В щелочных средах защитное действие добавки ниже.

3. Особое место среди сплавов как в нейтральных, так и в слабощелочных растворах занимает сплав эвтектического состава. Для сплава данного состава наблюдается наибольшее ингибирующее (в нейтральных растворах) и стимулирующее (в слабощелочных растворах) действие добавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бережная А.Г., Мишуров В.И., Экилик В.В. Влияние состава сплавов кадмий-висмут на коррозионно-электрохимическое поведение в боратном растворе // Коррозия: материалы, защита. М., 2012. № 4. С. 16-22.
2. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 116 с.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Mishurov V.I., Berezhnaya A.G., Ekilik V.V. ROLE OF STRUCTURAL HETEROGENEITY OF HETEROGENEOUS ALLOYS AT ANODIC DISSOLUTION IN THE PRESENCE OF BENZOTRIAZOLE

The effect of benzotriazole (BTA) on anodic behavior of cadmium, bismuth, and their alloys at neutral and weakly alkaline borate solutions is considered. In neutral media the additive significantly intensify the effect of phase of pure components in the dissolution rate of alloys, curves of hypoeutectic alloys are greatly distorted. In weakly alkaline solutions the influence of benzotriazole is insignificant. A special place on the electrochemical behavior of alloys occupies the alloy of eutectic composition.

Key words: cadmium; bismuth; heterogeneous alloys; anodic dissolution; benzotriazole.

УДК 544.654.2

МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЕНДРИТНОГО МЕДНОГО ОСАДКА, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ЕГО ВЫХОД ПО ТОКУ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕНДРИТОВ

© И.Б. Мурашова, А.Б. Даринцева, М.Л. Осипова

Ключевые слова: мониторинг; выход по току; конвекция «взрывом».

Сопутствующее электрокристаллизации дендритного осадка выделение водорода не только определяет выход по току продукта, но играет большую роль в формировании структуры дендритов. Высокий выход по току определяется, помимо прочего, «взрывным» механизмом конвекции электролита в начале электролиза.

ВВЕДЕНИЕ, ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Медные электролитические порошки находят широкое применение в разных областях авто- и аэропро-

мышленного производства при использовании приемов и методов порошковой металлургии (ПМ). Требования, предъявляемые к рыхлым осадкам, многообразны и, в конце концов, сводятся к необходимости получения в