

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu–Zr–O В РАСТВОРЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Е.В. Шарлай, О.В. Самойлова, А.В. Шунайлов

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение сплавов системы Cu–Zr–O в растворе 3%-ного NaCl. Дана сравнительная характеристика коррозионной активности рассматриваемой системы.

Ключевые слова: металлический сплав, бронза, цирконий, электрохимическая устойчивость, коррозия.

Введение

Цирконий используется при раскислении медноникелевых сплавов и при выплавке бронз как модификатор, улучшающий физико-химические свойства, например, жаропрочность. Температура размягчения чистой меди может быть существенно увеличена (на несколько сотен градусов) за счет легирования небольшим количеством циркония при сохранении отличной электрической и теплопроводности.

При этом получение таких сплавов связано с преодолением ряда технологических сложностей, в том числе, с решением проблемы незначительной растворимости циркония в меди. Авторами работы [1] с помощью синтеза дисперсных частиц ZrO₂ в условиях существования медного расплава получен композиционный материал на основе медной матрицы с равномерно распределенными частицами упрочняющего оксида циркония.

Целью настоящего исследования являлось изучение электрохимического и коррозионного поведения серии подобных сплавов системы Cu–Zr–O.

Объекты и методы исследования

Объектами являлись три образца циркониевых бронз, их химический состав представлен в табл. 1 [1].

Химический состав изучаемых образцов (мас. %)* и вид включений**

Таблица 1

№ образца	Zr	Zr _[хим]	Cu ₂ O	Вид включений
1	0,02	0,021 ± 0,006	0,500	Оксид циркония ZrO ₂
2	0,05	0,056 ± 0,017	0,500	Оксид циркония ZrO ₂ , интерметаллид Cu ₅ Zr
3	0,10	0,107 ± 0,032	0,500	Оксид циркония ZrO ₂ , интерметаллид Cu ₅ Zr

Примечание. Контроль состава образцов (Zr_[хим]) вели по определению содержания циркония на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой OPTIMA 2100 DV. * – Cu – остальное. ** – по данным МРСА.

Для электрохимических исследований применялась классическая трехэлектродная ячейка. Рабочий электрод имел площадь 12,5 мм², поверхность обновлялась перед каждым опытом полированием в течение 15 секунд чистой ватной палочкой, смоченной раствором HCl. Далее поверхность промывали дистиллированной водой и осушали фильтровальной бумагой. Вспомогательным электродом был графитовый стержень с суммарной поверхностью, превышавшей поверхность рабочего электрода в десятки раз. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод.

Электролит представлял собой 3%-ный раствор NaCl, с помощью которого чаще всего моделируется коррозионная среда. Деаэрирование перед опытами не производилось.

При снятии I, φ -кривых температура специально не контролировалась и варьировалась в пределах $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$.

Потенциодинамический режим обеспечивался потенциостатом IPC-Pro L, программное обеспечение к которому позволяло регистрировать и обрабатывать данные в автоматическом режиме. Статистическая значимость данных достигалась проведением, как минимум, пяти параллельных измерений для каждой скорости развертки потенциала. Интервал скоростей составлял от 5 до 150 мВ/с. В ходе экспериментов задавались два вида программ поляризации, мВ: анодная $(-500_{(\text{стац. потенциал})} \rightarrow 4500 \rightarrow -2000 \rightarrow -500)$ и катодная $(-500_{(\text{стац. потенциал})} \rightarrow -2000 \rightarrow 4500 \rightarrow -500)$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлен общий вид циклической вольтамперограммы, полученной при осуществлении анодной программы поляризации образца № 1 в интервале потенциалов от выделения кислорода до выделения водорода.

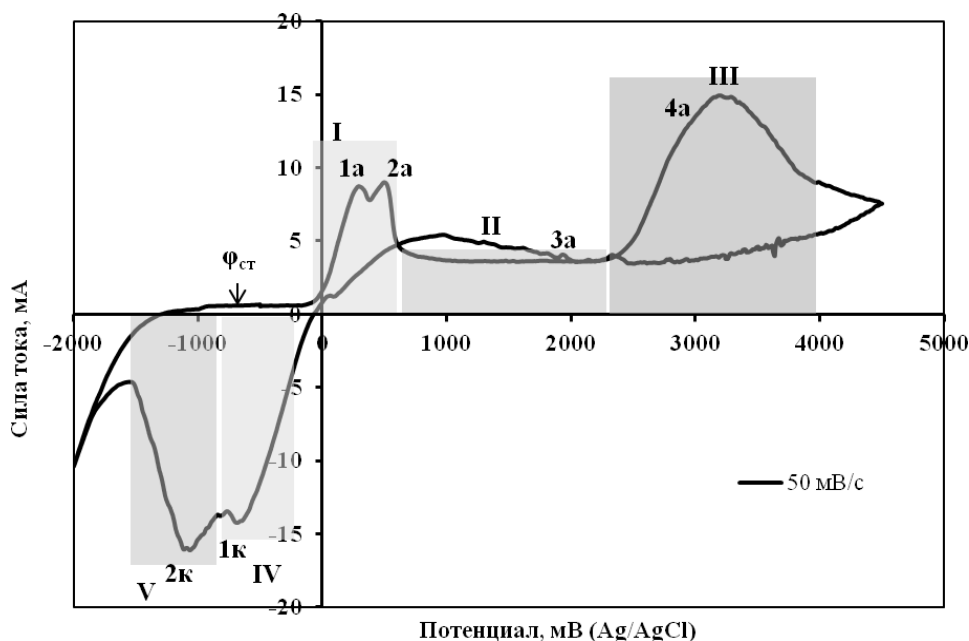


Рис. 1. Вольтамперограмма образца № 2 в 3%-ном NaCl, $v_p = 50$ мВ/с

Циклическая вольтамперограмма разделена на условные области (от I до V, начиная с анодного направления поляризации), объединяющие родственные группы пиков, многие из которых плохо либо совсем не разделены. Самые выделяющиеся пики получили отдельные обозначения.

Сравнение интегрального количества электричества, соответствующего площади под анодной и катодной частями кривой, показывает, что во время анодной поляризации полная пассивация не достигается и бронза активно растворяется, что делает электрохимические реакции необратимыми. Стоит отметить, что подобный вид кривых сохраняется для всех исследованных образцов, что подтверждает рис. 2.

Исходя из экспериментальных данных, показанных на рис. 2, величина анодных пиков 1a и 2a, а также катодного пика 1k практически не зависит от содержания циркония в бронзе, но хорошо воспроизводится, тогда как экстремум 3a и реверсный анодный пик в области потенциалов 500...1000 мВ слабовоспроизводимы и меняют свою форму. Кроме того, дополнительный катодный пик 2k с повышением содержания циркония в сплаве вырождается.

При сравнении вольтамперограмм бронз с различным содержанием циркония очевидным становится тот факт, что с повышением доли циркония электроактивность сплава снижается, растворение идет не так активно, хотя полная пассивация и не достигается.

Форма и интегральная величина анодного пика 3a уменьшаются с возрастанием содержания циркония, реверсный же анодный пик разделяется на два, и основной экстремум сдвигается в сторону более отрицательных потенциалов (~ 1000 мВ \rightarrow ~ 600 мВ \rightarrow ~ 500 мВ).

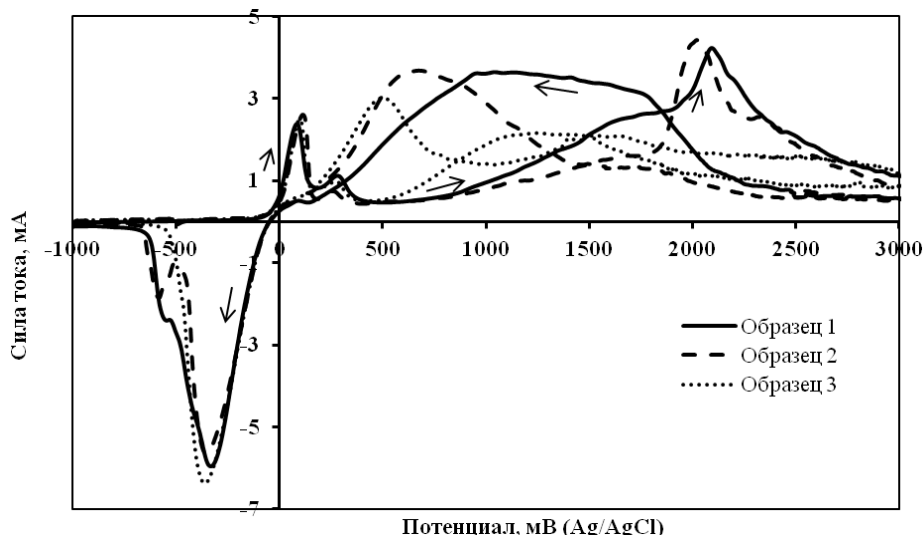


Рис. 2. Вольтамперограмма образцов циркониевых бронз в 3%-ном NaCl, $v_p = 5$ мВ/с

При сравнении поляризационных кривых, соответствующих анодной и катодной программам видно (рис. 3), что предварительная катодная обработка делает более выраженными все анодные пики, кроме I_a , тогда как катодный пик $2k$ вырождается, и в целом катодная часть кривой значительно уменьшается. Это свидетельствует в пользу того, что предварительная катодная обработка активирует сплав, который в анодной области потенциалов начинает еще активнее растворяться, доля же количества электричества, затраченного на образование нерастворимых анодных продуктов, падает.

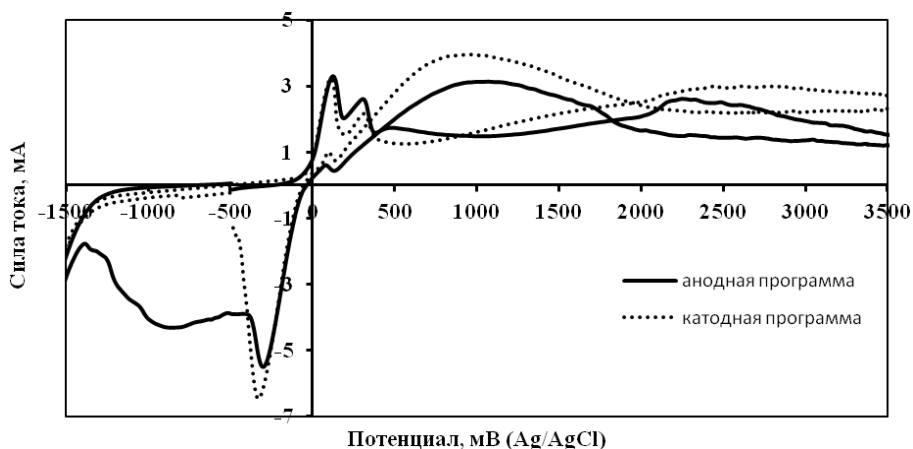


Рис. 3. Вольтамперограммы образца № 2 в 3%-ном NaCl при различных программах поляризации, $v_p = 10$ мВ/с

Рассмотрим основные закономерности протекания электрохимических процессов на примере образца циркониевой бронзы с наименьшим содержанием циркония. На рис. 4 представлен набор вольтамперограмм с несколькими из применявшихся скоростей наложения потенциала.

Анодная область по интегральному количеству электричества превышает катодную, что свидетельствует о химическом распаде (растворении) продуктов окисления в прилегающем слое электролита. Зоны полной пассивности отсутствуют, коррозионная стойкость сплава значительно выше, чем у чистого циркония, активно растворяющегося в данных условиях, но ниже, чем у чистой меди [2]. Согласно [3] только область пика I_a соответствует селективному растворению циркония, все остальные экстремумы соответствуют многочисленным процессам совместного растворения меди и циркония в виде хлоридных комплексов разного состава.

Все максимумы с увеличением скорости развертки потенциала отодвигаются по оси потенциалов дальше друг от друга (увеличивается степень необратимости процессов), максимальные

Физическая химия

токи закономерно увеличиваются в соответствии с уравнением Рэндлса – Шевчика, форма кривой остается практически одинаковой. Циклическая вольтамперометрия показала, что все анодные процессы в данной системе являются необратимыми, поскольку отвечающие им катодные пики смещены более чем на 0,2 В от потенциала анодного максимума.

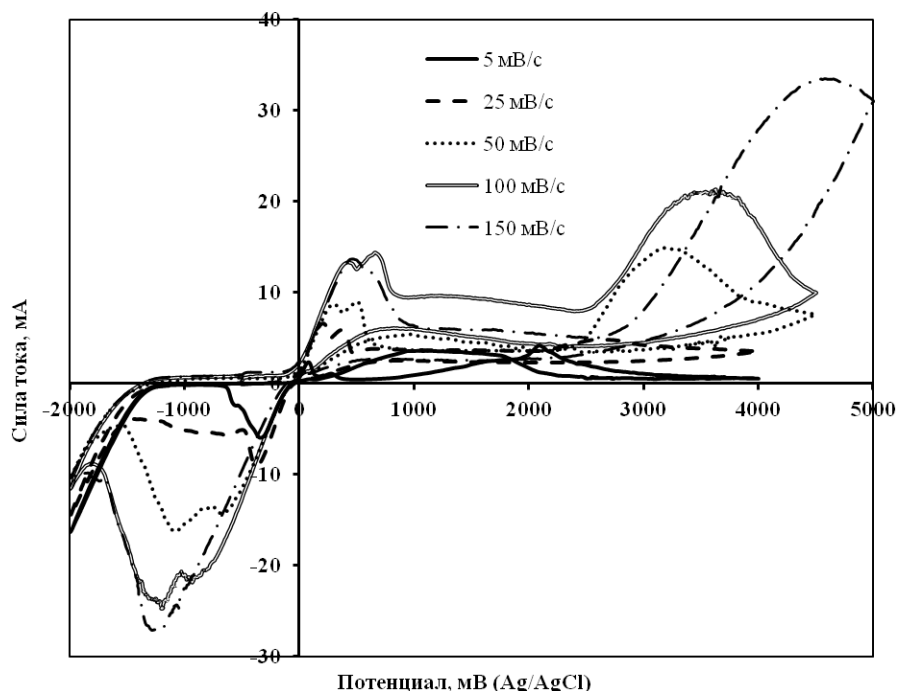


Рис. 4. Набор вольтамперограмм образца № 2 в 3%-ном NaCl, соответствующих различным скоростям развертки потенциала

Определение лимитирующей стадии процессов при потенциалах различных анодных и катодных максимумов (I_a , $2a$ и I_k) двумя способами (рис. 5) показало, что окисление бронзы при потенциале пиков $1a$ и $2a$ проходит в диффузионной области, кроме того, в случае пика $2a$ процесс осложняется адсорбционными стадиями [4]. Катодный пик I_k соответствует процессу, контролирующемуся смешанно, либо кинетически. Для построения графика в последнем случае брали значения силы тока в области пика по модулю.

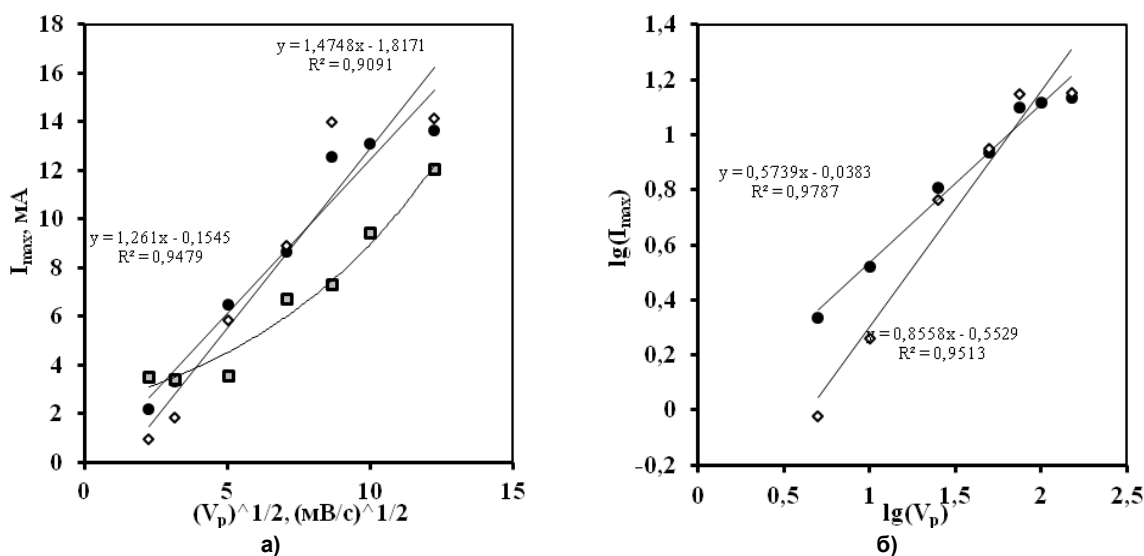


Рис. 5. Определение природы контроля лимитирующей стадии процессов: а – по уравнению Рэндлса – Шевчика; б – по значению критерия Семерано. Образец № 2 в 3%-ном NaCl (● – $1a$, ◇ – $2a$, □ – $1k$)

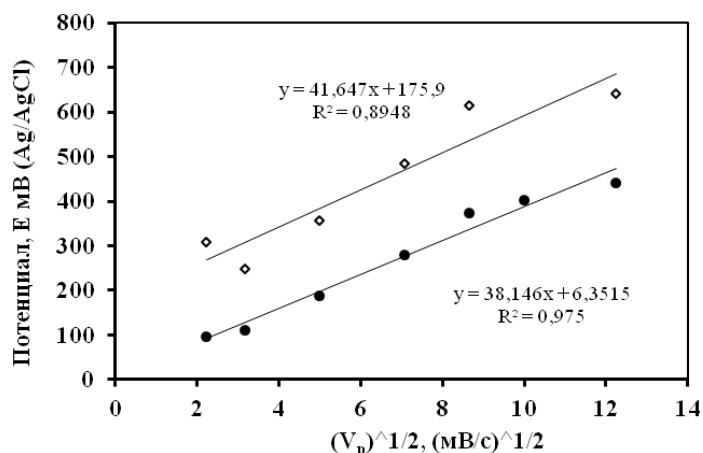


Рис. 6. Определение механизма образования анодных фаз.
Образец № 2 в 3%-ном NaCl (● – 1а, ◊ – 2а)

Количество электронов, участвующих в процессе, проходящем при потенциале максимума, рассчитывалось по формуле, предложенной А.Г. Рябухиным для необратимых процессов:

$$\frac{I_m}{I_\Delta} = \frac{2,9951}{1,545 - 2,01 \cdot \Delta E} (\alpha n_e)^{1/2}.$$

Здесь I_m – максимальный ток вольтамперограммы; I_Δ – ток, отстоящий на расстоянии Δ от максимального тока; ΔE – разность потенциалов максимума и потенциала Δ ; $\alpha = 0,5$ для растворов.

При этом расчет вели по кривым, полученным при наименьшей использованной скорости развертки, ближайшей к стационарным условиям (5 мВ/с). Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Количество электронов, участвующих в процессах,
соответствующих максимумам вольтамперограмм ($V_p = 5$ мВ/с)

№ образца	1а	2а	1к
1	0,56	–	0,83
2	1,14	0,74	1,04
3	1,6	–	1,93

Как видно из табл. 2, в большинстве случаев количество электронов близко к единице, однако наиболее чисто выраженный пик $1к$ у образца № 3, возможно, соответствует двухэлектронному процессу. Пик $1а$ почти у всех образцов был в той или иной степени интегрирован с $2а$, что обуславливает неточность расчетов.

Заключение

Методом циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение ряда циркониевых бронз различного состава. Обнаружено, что коррозионная стойкость сплава растет с увеличением содержания циркония, однако, в целом данная система электроактивна и пассивируется слабо.

Применение электрохимических критериев к полученным данным позволило описать природу контролирующих стадий и механизм образования анодных фаз при потенциалах экстремумов поляризационных кривых.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 16-08-00133_а.

Литература

1. Термодинамическое моделирование и экспериментальное изучение возможности получения упрочненных сплавов системы Cu–Zr–O / О.В. Самойлова, Г.Г. Михайлов, Е.А. Трофимов, Л.А. Макровец // Металлы. – 2016. – № 5. – С. 98–104.

2. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – М.; Л.: Химия, 1965. – Т. 3. – 1005 с.
3. Lu, Hai-Bo. Dealloying behaviour of Cu–20Zr alloy in hydrochloric acid solution / Hai-Bo Lu, Ying Li, Fu-Hui Wang // *Corrosion Science*. – 2006. – № 48. – P. 2106–2119.
4. Гороховская, В.И. Практикум по электрохимическим методам анализа / В.И. Гороховская, В.М. Гороховский. – М.: Высшая школа, 1983. – 191 с.

Шарлай Екатерина Валерьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: sharlayev@rambler.ru.

Самойлова Ольга Владимировна – кандидат химических наук, инженер кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: samoylova_o@mail.ru.

Шунайлов Андрей Владимирович – студент, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: woolfwoolfwoolf@gmail.com.

Поступила в редакцию 21 сентября 2017 г.

DOI: 10.14529/chem170405

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THE Cu–Zr–O SYSTEM ALLOYS IN THE SODIUM CHLORIDE SOLUTION

E.V. Sharlay, sharlayev@rambler.ru

O.V. Samoylova, samoylova_o@mail.ru

A.V. Shunaylov, woolfwoolfwoolf@gmail.com

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The electrochemical behavior of Cu–Zr–O alloys in the 3% NaCl solution has been studied by cyclic voltammetry. Comparative corrosion activity characterization of the studied system has been given.

Keywords: metal alloy, bronze, zirconium, electrochemical resistance, corrosion.

References

1. Samoylova O.V., Mikhaylov G.G., Trofimov E.A., Makrovets L.A. Thermodynamic Simulation and Experimental Study of the Possibility of Synthesizing Hardened Cu–Zr–O Alloys. *Russian metalurgy*, 2016, no. 9, pp. 864–868. DOI: 10.1134/S0036029516090135.
2. Nikol'skiy B.P. (Ed.) *Spravochnik khimika* [Chemical Handbook] Moscow-Leningrad, Khimiya, 1965. vol. 3. 1005 p.
3. Lu Hai-Bo, Li Ying, Wang Fu-Hui. Dealloying Behaviour of Cu–20Zr Alloy in Hydrochloric Acid Solution. *Corrosion Science*, 2006, no. 48, pp. 2106–2119. DOI: 10.1016/j.corsci.2005.08.009.
4. Gorokhovskaya V.I., Gorokhovskiy V.M. *Praktikum po elektrokhimicheskim metodam analiza* [Practice on Electrochemical Methods of Analysis]. M.: Vysshaya shkola, 1983. 191 p.

Received 21 September 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарлай, Е.В. Электрохимическое поведение сплавов системы Cu–Zr–O в растворе хлорида натрия / Е.В. Шарлай, О.В. Самойлова, А.В. Шунайлов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 4. – С. 35–40. DOI: 10.14529/chem170405

FOR CITATION

Sharlay E.V., Samoylova O.V., Shunaylov A.V. Electrochemical Behavior of the Cu–Zr–O System Alloys in the Sodium Chloride Solution. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 4, pp. 35–40. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem170405