

В.В.Паршутин

КОРРОЗИОННОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПСЕВДОСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА И ИХ КОМПОНЕНТОВ

*Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова, vlad.parshutin40@mail.ru*

Сочетанием высоких прочности и пластичности со способностью поглощать γ -излучение отличаются гетерофазные сплавы высокой плотности W-Ni-Cu и W-Ni-Fe, так называемые тяжёлые или псевдосплавы [1–4]. Эти сплавы представляют собой системы, в которых кристаллическая фаза вольфрама сцементирована связкой из сплава Cu-Ni или Fe-Ni. Они применяются в атомной и авиационной технике для биологической защиты, приборостроении для электрических контактов электрокоммутационных аппаратов, для инерционных масс, противовесов и других деталей. Часто эти детали изготавливались методами порошковой металлургии, однако встал вопрос об электрохимическом формообразовании деталей из этих сплавов [4].

В данной работе исследуется коррозионное и электрохимическое поведение сплавов вольфрам-никель-медь ВНМ-3-2 и вольфрам-никель-железо ВНЖ-95 и их компонентов в ряде кислых, нейтральных и щелочных сред.

Методика

Для изготовления образцов использовали электролитический никель марки НЭ чистотой 99,9%, переплавленный в электронно-дуговой печи в атмосфере очищенного гелия, а потом прокатанного до толщины 10,0 и 0,2 мм; вольфрам марки ВЧ чистотой 99,9%; медь марки МО (99,95% Cu), железо Армко и сплавы (состав по массе, %) ВНМ-3-2 (W – 95, Ni – 3, Cu – 2) и ВНЖ-95 (W – 95, Ni – 3,5, Fe – 1,5). Осадки гальванического железа получали из электролита, содержащего $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 400 г/л. Для осаждения железо-медных покрытий в электролит дополнительно вводили 0,1–1,0 г/л CuCl_2 . Осаждение вели при плотности тока 20 А/дм², рН электролита 0,6–0,8 и температуре 20^oС.

Коррозионные испытания проводили при комнатной температуре путем полного погружения образцов размером 10x20x0,2 см в различные агрессивные среды при доступе воздуха.

Скорость коррозии рассчитывали по изменению веса образца. Образцы шлифовали наждачной бумагой, выдерживали в течение суток в эксикаторе над свежепрокаленным CaCl_2 , а перед опытом обезжиривали ацетоном и промывали дистиллированной водой. Время выдержки образцов в кислотах не превышало часа, а в воде, растворах щелочи и хлористого натрия составляло 15 суток. Использовали воду из кишиневского водопровода химического состава, мг/л: CO_3^{2-} - <6; HCO_3^- - 98,0; Cl^- - 57,0; SO_4^{2-} - 204,0; Ca^{2+} - 72,5; Mg^{2+} - 19,5 (при общей минерализации 451 мг/л). При этом значение рН изменялось в пределах 7,2–7,6, а общая жесткость равнялась 3,82 мг-экв/л. По индексу Ланжелье (-0,08) вода характеризуется состоянием, близким к равновесному. По суммарному содержанию хлорид- и сульфат-ионов (более 150 мг/л) вода по классификации И.Л.Розенфельда [5] относится к сильно агрессивным средам.

Анодные потенциодинамические кривые при малых токах записывали с помощью потенциостата П-5827М (50 мВ/с) без перемешивания, используя плоские образцы размером 10x10x0,2 мм с изолированными боковыми и задней поверхностями, а при больших плотностях тока на потенциостате ПИ-50-1.1 (40 Мв/с), используя вращающийся дисковый электрод диаметром 3 мм. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода с последующим пересчетом на нормальную водородную шкалу.

Производительность процесса размерной электрохимической обработки (РЭХО) исследовали на установке, изготовленной в Институте прикладной физики АН Молдовы и имитирующей операции прошивки. В этом случае использовали цилиндрический электрод-катод с наружным диаметром 10 мм и внутренним (для подачи электролита) 5 мм. Межелектродный зазор – 0,2 мм, расход электролита – до 10 л/мин. Анодная плотность тока – 30 А/см².

Все растворы кислот, щелочи и соли приготовлены на дистиллированной воде из реактивов квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.». Морфологию поверхности исследовали на электронном сканирую-

щем микроскопе Mini-Sem. Состав поверхностных пленок определяли рентгеноструктурным анализом на универсальных дифрактометрах HZG-4B и ДРОН-3М на CoK α и CuK α излучениях. Использовали обычную рентгеновскую дифракцию по схеме $\theta/2\theta$, а также методику со скользящей геометрией рентгеновского луча.

В ряде случаев химический и фазовый составы пассивирующих слоев исследовали также методом термогравиметрии, в основе которого лежит выявление физических и химических превращений под влиянием нагрева. Использовали дериватограф системы Паули-Эрдеи. Нагрев образцов проводили на воздухе со скоростью 5 град/мин в интервале температур от 20 до 920 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры.

При сопоставлении полученных результатов с известными надо иметь в виду, что различия в количественных значениях объясняются степенью чистоты металлов и химикатов, а также способом изготовления и обработки металлов и условиями коррозионных испытаний. Поэтому лучше говорить о выявленных тенденциях.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Коррозионные исследования показали, что никель в концентрированной фосфорной кислоте и 48% растворе серной кислоты практически не корродирует (табл. 1), что подтверждают данные [6–9]. И в том и в другом случае причина этого явления одна и та же: на поверхности металла образуется плотносцепленная пассивная пленка, состоящая в основном из оксида NiO. В разбавленных растворах этих кислот, имеющих восстановительные свойства, никель энергично корродирует (из-за растворения оксидной пленки) с образованием ортофосфата или сульфата никеля соответственно. При этом, например, скорость растворения никеля в 5% растворе серной кислоты при 24 часах выдержки составляет 1,85 г/(м²·ч) и медленно уменьшается с увеличением времени испытаний до 1,33 г/(м²·ч) при 96 часах. По данным работы [7], никель корродирует интенсивнее при добавлении небольшого количества азотной кислоты в серную. Именно при этой концентрации кислоты наблюдается максимальная скорость коррозии [10].

Надо иметь в виду, что такие окислители, как Fe³⁺ и Cu²⁺ (попадающие иногда в раствор кислот при коррозии находящихся в контакте с ним сплавов на основе железа и меди), ускоряют коррозию никеля [9].

В концентрированной соляной кислоте этот металл заметно корродирует. Однако скорость коррозии в 40 раз меньше, чем в азотной кислоте (табл. 1). Нестойкость никеля в азотной кислоте подтверждают данные [9]. В «царской водке» никель корродирует примерно в 4 раза медленнее, чем в азотной кислоте, но на порядок быстрее, чем в соляной. Как и в случае смеси серной и азотной кислот [7], добавка азотной кислоты в соляную ускоряет коррозию никеля [6]. Присутствие галогенов, особенно Cl⁻ и F⁻, в серной, фосфорной и азотной кислотах отрицательно сказывается на коррозионной стойкости никеля [9].

В 20% растворах хлорида и гидроксида натрия, а также в воде скорость коррозии никеля незначительна и практически одинакова (табл. 1). Она много меньше, чем в концентрированной соляной кислоте. По данным [11], скорость растворения никеля в кипящем 5% растворе едкого натра составляет 2,5·10⁻³ г/(м²·ч). В области повышенных концентраций и температур едкое кали существенно агрессивней к никелю, чем едкий натр [9]. На коррозионную стойкость никеля в едких щелочах оказывает влияние присутствие примесей окислительных солей щелочных металлов, содержащих серу, например Na₂SO₃, Na₂S₂O₃, Na₂S. Аэрация растворов хлоридов повышает скорость коррозии, причем концентрированные растворы менее коррозионно-активны, чем разбавленные, ввиду меньшей растворимости в них кислорода [12].

Вольфрам не корродирует в концентрированной фосфорной кислоте благодаря образованию на поверхности плотносцепленной пассивирующей пленки, состоящей из оксидов. Холодная 10% кислота медленно растворяет компактный вольфрам, но горячая воздействует в несколько раз сильнее (потери 0,125 и 0,9 г/(м²·ч) соответственно) [13].

В соляной кислоте скорость растворения вольфрама находится примерно на уровне никеля. Горячая HCl умеренно протравливает вольфрам, причем концентрация кислоты не играет особой роли [13]. Вольфрам менее чувствителен к повышению температуры раствора, чем молибден [14]. Та же особенность заметна и в растворах при комнатной температуре [15].

В 48% серной кислоте вольфрам (как и рений) примерно в 4 раза более устойчив, чем молибден [15], при этом скорость коррозии вольфрама почти в 20 раз меньше, чем наблюдаемая в соляной кислоте (табл. 1). Правда, в [13] утверждается, что холодная H₂SO₄ (концентрация при этом не указывается) на вольфрам не действует. Но при 110°С она умеренно взаимодействует с вольфрамом (как и молибденом), при этом образуются низшие оксиды и сернистый газ. Разбавленная серная кислота

реагирует с вольфрамом (как и молибденом) незначительно. В горячих 10% растворах соляной и серной кислот вольфрам растворяется менее активно, чем молибден (0,1 и 0,15 г/(м²·ч) соответственно) [13].

Таблица 1. Влияние кислот, нейтральной и щелочной сред на скорость коррозии металлов, г/м²·ч

Металл	48% H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄ конц.	HCl конц.	HNO ₃ конц.	3об.HCl + 1HNO ₃	20% NaCl	20% NaOH	Вода
W	0,3	0	6,75	4,5	18,0	0,83·10 ⁻³	4,69·10 ⁻³	0,2·10 ⁻³
Ni	0	0	9,45	424,5	100,5	5,9·10 ⁻³	5,2·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³
Fe	37,5	1,2	152,3	60,4	137,6	750·10 ⁻³	6,6·10 ⁻³	163·10 ⁻³
Cu	12,2	0,21	372,4	520,3	564,6	15,1·10 ⁻³	62·10 ⁻³	4,79·10 ⁻³
ВНМ-3-2	0,35	0,08	7,23	6,14	21,4	1,31·10 ⁻³	5,81·10 ⁻³	0,41·10 ⁻³
ВНЖ-95	0,42	0,16	7,02	8,31	19,25	2,13·10 ⁻³	5,11·10 ⁻³	0,72·10 ⁻³

В концентрированной азотной кислоте вольфрам растворяется примерно в 1,5 раза медленнее, чем в соляной (табл. 1), и на три порядка медленнее, чем молибден [15]. Подобная зависимость подтверждается и данными [16], хотя количественное различие не столь существенное, как у нас (потери вольфрама 6 г/(м²·ч), а молибдена – 180 г/(м²·ч), то есть соотношение только 1:30). Однако в «царской водке» скорость коррозии вольфрама в 3–4 раза больше, чем в компонентах.

Отмечается [13], что концентрированная горячая (110⁰С) HNO₃ слабо действует на компактный вольфрам из-за пассивации его поверхности, но порошковый металл, напротив, быстро окисляется ею. Разбавленная кислота разрушает вольфрам с образованием трехоксида. С повышением температуры раствора «царской водки» скорость коррозии вольфрама (как и молибдена) возрастает.

Примечательна повышенная коррозионная стойкость вольфрама (как и молибдена) во фтористоводородной кислоте и кислых фторидах даже при повышенной температуре, то есть в средах, в которых даже тантал не стоек [13, 14]. Однако смесь HF и HNO₃ (особенно при нагреве) растворяет вольфрам очень быстро, при этом образуются фторид и оксифторид вольфрама. Хромовая кислота не действует на компактный вольфрам ни в чистом виде, ни в сочетании с серной кислотой [13].

В щелочной и нейтральной средах скорость коррозии вольфрама (подобно рению и молибдену [15]) значительно ниже, чем в большинстве неокислительных кислот (табл. 1). Было отмечено еще в [16], что, судя по общим физико-механическим свойствам вольфрама, следует ожидать в щелочных растворах большего понижения их коррозионной стойкости, чем в нейтральных. Действительно, по сравнению с раствором NaCl в щелочной среде скорость коррозии вольфрама увеличивается примерно в 6 раз (табл. 1), а молибдена (как и рения) – в ~ 1,5 раза [15]. Наличие окислителей в растворах солей резко снижает устойчивость вольфрама (как и молибдена) [9].

Коррозионные потери вольфрама, как и молибдена, в однонормальной щелочи [6] мало различались между собой и были сопоставимы с приведенными в табл.1 и [15] - 4,06·10⁻³ и 5,83·10⁻³ соответственно. В щелочах при наличии кислорода и окислителей, особенно при повышенных температурах, вольфрам не стоек и растворяется с образованием соли вольфрамовой кислоты [14]. Вольфрам (как и молибден) корродирует в водном растворе NaOH и феррицианида калия [13]. Этот раствор используется в металлографии для травления этих металлов. Аналогичное действие оказывают аммиачные растворы солей двухвалентной меди. Сам аммиак и его водные растворы на вольфрам практически не действуют, однако в присутствии перекиси водорода наблюдается умеренная коррозия компактного вольфрама и несколько более сильная – порошкового металла [13].

Было отмечено в [13], что горячая и холодная вода не действуют на вольфрам. Действительно, в воде при комнатной температуре скорость коррозии металла незначительна – 0,2·10⁻³ г/(м²·ч) (практически, как у рения [15]). В [14] приводятся данные о медленной коррозии вольфрама, как и молибдена, в этой среде, однако все же более высокой, чем у нас, и сопоставимой с коррозией в хлористом натрии – (5–10)·10⁻³ г/(м²·ч). В морской воде вольфрам подвергается коррозии, очевидно, обусловливаемой наличием MgCl₂ [13, 17], которого, конечно, здесь находилось значительно больше, чем в использованной воде. Коррозия становится заметной уже через 8 часов выдержки. В этой среде наиболее стоек рений, затем вольфрам и наименее стоек молибден (0,0003, 0,0140 и 0,02 мм/год соответственно) [18]. При этом весьма существенно влияние содержания кислорода в среде. Например, при содержании 0,5 мг/л скорость коррозии вольфрама составляет 0,0006 мм/год, а при 9,3 мг/л она возрастает почти в 23 раза – до 0,014 мм/год. В 3% растворе хлористого натрия (имитация морской воды) при 20⁰С вольфрам в 4 раза более стоек, чем молибден (0,0005

и 0,002 мм/год соответственно) [19]. Однако с ростом температуры до 90°C скорость вольфрама возрастает в 6,5 раза, тогда как молибдена – уже в 150 раз.

Неорганические и органические кислоты вызывают сильную коррозию нелегированной меди в присутствии воздуха. В 48% серной кислоте медь растворяется с относительно небольшой скоростью – 12,2 г/м²·ч (табл. 1), но в горячей концентрированной кислоте она корродирует с большой скоростью [20]. В концентрированной фосфорной кислоте она значительно слабее (0,21 г/(м²·ч)). Однако в концентрированных соляной и азотной кислотах скорость коррозии резко возрастает, достигая значений 372,4 и 520,3 г/(м²·ч) соответственно. В «царской водке» она еще выше. Следует отметить, что в горячих холодных и горячих разбавленных деаэрированных растворах фосфорной, серной и уксусной кислот медь корродирует с незначительной скоростью [20]. Но в щавелевой кислоте она корродирует сильно. В растворах KMnO₄ и K₂Cr₂O₇ происходит пассивирование меди.

Наиболее сильно разблагораживает анодный потенциал меди и снижает ее коррозионную стойкость наличие в коррозионных растворах веществ, образующих комплексы с ионами меди, например аммонийных и цианистых соединений [14]. Кроме того, не стойка она и в средах, легко отщепляющих активную серу, а также в хромовой кислоте. Однако легирование меди никелем повышает коррозионную стойкость почти во всех кислотах [9].

Коррозия меди в растворах солей зависит от природы аниона, pH и температуры среды. В 20% растворе хлористого натрия при pH, равном 7,5, скорость коррозии невелика – 15,1·10⁻³ г/м²·ч, что всё же примерно в 2,5 раза больше, чем у никеля в этом растворе (табл. 1). А в 0,5 н. аммиачном растворе NH₄Cl скорость коррозии достигает величин 0,31–0,92 г/м²·ч, то есть превосходит таковую в хлористом натрии при нейтральном значении pH в 20–60 раз, тогда как в подкисленном 0,5 н. растворе хлористого натрия (pH 2) скорости коррозии сопоставимы (0,23–0,48 г/(м²·ч)) [10]. Рост температуры 20% раствора хлористого натрия от комнатной до 100°C приводит к увеличению скорости коррозии с 0,018 до 0,3 мм/год, то есть почти в 17 раз [12]. В растворах хлористого кальция (38%) при 95°C медь может растворяться со скоростью 1,1 мм/год. В этом случае при испытаниях латуни Л62 проявляется ее склонность к обесцинкованию и растрескиванию.

Медь обладает неплохой стойкостью в разбавленных растворах едких щелочей, кроме аммиачных. Скорость растворения в разбавленном азотном растворе едкого натра увеличивается с ростом концентрации щелочи и достигает максимума при 8% [10]. При дальнейшем росте концентрации скорость коррозии уменьшается и в 20% растворе NaOH достигает 62·10⁻³ г/(м²·ч), что почти в 12 раз больше, чем у никеля в этой среде (табл. 1).

В водопроводной воде на меди и однофазной латуни Л80, содержащей 80% меди, первые очаги коррозии появляются через 2 часа, но скорость коррозии невелика – 4,79·10⁻³ г/(м²·ч) (в 2,5 раза больше, чем у латуни, и почти в 4 раза, чем у никеля) (табл. 1). Однако известно [21], что при испытании меди и латуни отмечена явная зависимость скорости коррозии от содержания в воде кислорода, влияние которого на коррозию других металлов значительно меньше.

При коррозии в воде на меди наблюдались двухслойные отложения продуктов коррозии. Непосредственно на металле образовывалась практически нерастворимая в воде закись Cu₂O. Внешний слой в основном состоял из синей гидроокиси Cu(OH)₂. Однако были зафиксированы слабые рефлексы от окиси меди CuO. На латуни формировалось тоже два слоя. Внутренний содержал только закись меди, оксида цинка не было, а во внешнем кроме Cu(OH)₂ отмечены рефлексы Zn(OH)₂. Хлориды и сульфаты меди (несмотря на высокое содержание ионов Cl⁻ и SO₄²⁻ в воде) не найдены. Если они и образовывались на поверхности корродируемого металла, то легко растворялись в воде.

Медь особенно пригодна для транспортировки мягких вод с высоким содержанием растворенного кислорода и небольшим содержанием CO₂ и солей марганца [20]. В морской азотированной воде при не очень большой скорости движения медь характеризуется небольшим равномерным растворением со скоростью порядка 1,22 г/(м²·сут) [13]. Близкие значения скорости коррозии наблюдаются в морской воде при скорости последней 0,5–1,0 м/с – 1,86 г/(м²·сут) [10]. Легирование меди никелем значительно повышает коррозионную стойкость металла во всех средах [9, 10, 14].

В большинстве слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах при растворении железа образуются нерастворимые продукты коррозии железа [20]. В серной кислоте коррозия железа сначала с увеличением концентрации усиливается, достигая своего максимума при 47 вес.% [10] или 50 вес.% [14], а затем уменьшается. Поэтому концентрированная кислота (уд. вес 1,81 г/см³) может храниться и транспортироваться в железных сосудах. Разнобой в литературных данных может быть вызван различной чистотой и обработкой металла, а также различной чистотой используемых кислот, солей и щелочей. В 48% кислоте железо корродирует со скоростью 37,5 г/(м²·ч), тогда как никель, находящийся с ним в одной группе периодической системы, не корродирует вовсе (табл. 1). С увели-

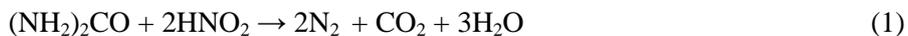
чением температуры с 25 до 60°C скорость коррозии железа растёт с 1,8 до 5 мм/год [10]. Легирование железа или чугуна никелем до 30–40% резко повышает его коррозионную стойкость в серной кислоте. Но дальнейшее повышение концентрации никеля уже мало улучшает свойства сплава [9].

Фосфорная кислота реагирует с железом, в результате чего на его поверхности образуется пассивирующая пленка фосфатов, препятствующая дальнейшей коррозии металла, особенно если железо предварительно прокорродировало. На этом эффекте основано использование модификаторов ржавчины. В концентрированной фосфорной кислоте скорость коррозии железа значительно меньше, чем в серной и соляной, но его стойкость в этих средах хуже, чем у никеля (табл. 1).

Скорость коррозии железа повышается в экспоненциальной зависимости от концентрации соляной кислоты [14], достигая в концентрированной кислоте значения 152,3 г/(м²·ч) (табл. 1). При этом с увеличением концентрации углерода в железе скорость коррозии металла заметно повышается, что объясняют ростом катодной эффективности за счёт увеличения количества карбидной фазы [10]. Наиболее стойким является железо Армко, особенно после отжига в водороде, когда начало коррозии становится заметным только спустя 120 дней.

С увеличением концентрации HNO₃ скорость коррозии железа проходит через максимум, координаты которого зависят от температуры, состава железа (например, от количества в нем углерода). Для чистого железа в химически чистой кислоте при 25°C максимум находится вблизи 35% кислоты, что примерно соответствует местоположению максимума ее электропроводности [14]. В области концентраций 50–70% скорость коррозии уменьшается. Но при дальнейшем увеличении концентрации HNO₃ (сверх 80%) наблюдается постепенный, непрерывный рост коррозионных потерь из-за растворения железа из пассивного состояния, хотя и меньших, чем при растворении из активного состояния. В концентрированной кислоте скорость коррозии достигает значения 60,4 г/(м²·ч), что всё же меньше, чем у никеля в этих условиях (табл. 1). Увеличение скорости растворения железа в концентрированной кислоте объясняют возможностью образования более растворимых оксидов шестивалентного железа [14]. В сильных кислотах бедное углеродом или поверхностно обезуглероженное железо более стойко [10].

Пассиватором железа в HNO₃ является азотистая кислота HNO₂, которая образуется в достаточном количестве в результате быстрой начальной реакции железа с азотной кислотой [11]. При добавлении мочевины в концентрированную HNO₃ пассивация прерывается, так как мочевина реагирует с азотистой кислотой:



и таким образом уменьшает ее концентрацию. Поскольку скорость этой реакции меньше скорости образования HNO₂, пассивация все же будет происходить, хотя в результате обычно происходят периодическое разрушение и образование пассивной пленки.

В «царской водке» коррозионные потери железа выше, чем в азотной кислоте, но меньше, чем в соляной (табл. 1). Во фтористоводородной кислоте железо быстро разрушается (до концентрации 48–50%), но в более концентрированных растворах (60–95%) оно при обычных температурах достаточно устойчиво [14]. Однако добавка хлоридов во фтористоводородную или серную кислоту повышает коррозию железа. Хромовая кислота как слабодиссоциирующая, но сильно окисляющая является малоагрессивной, поскольку она пассивирует железо [10]. Железо устойчиво в органических кислотах, свободных от растворенного кислорода. В присутствии кислорода скорость коррозии возрастает, особенно в щавелевой, муравьиной и лимонной кислотах, хотя в значительно меньшей степени по сравнению с большинством рассмотренных минеральных кислот. Так, 6% уксусная кислота разъедает низкоуглеродистую сталь при аэрации и движении среды со скоростью 12,5 г/(м²·ч), но при продувании водорода скорость коррозии уменьшается почти на два порядка – до 0,14 г/(м²·ч) [10]. Аналогично ведет себя железо в ледяной уксусной кислоте: скорость коррозии 14,83 г/(м²·ч) в присутствии кислорода и 0,23 г/(м²·ч) – в отсутствие последнего.

При обычных температурах в разбавленных растворах едких щелочей железо, как сталь и чугун, корродирует незначительно [10, 14]. Аэрация, повышенные температуры, высокие концентрации и присутствие хлоридов понижают устойчивость металла. Однако пороги указанных величин в литературе не всегда совпадают. Н.Д. Томашов и Г.П.Чернова [14] утверждают, что коррозия железа в воде практически прекращается при содержании NaOH выше 1 г/л (после повышения pH выше 9,5). Но при концентрации щелочи больше 30% защитные свойства пленок гидроксида железа начинают уменьшаться, так как возможно их растворение с образованием ферратов. С повышением температуры этот процесс особенно заметен, и железо становится недостаточно стойким. В работе [10] показано, что кипящие растворы NaOH с концентрацией выше 10% заметно разъедают железо и сталь. Однако здесь же говорится о том, что в 30% растворе коррозия замедляется до ~0,83 г/(м²·ч) благодаря

образованию защитного слоя. В нашем случае в 20% растворе едкого натра железо корродирует со скоростью $6,6 \cdot 10^{-3}$ г/(м²·ч), то есть сопоставимо с вольфрамом и никелем и на порядок медленнее, чем медь (табл. 1). В растворах аммиака железо устойчиво, за исключением концентрированных растворов, в которых оно умеренно корродирует [14].

Соли щелочных или щелочноземельных металлов усиливают коррозию железа, потому что они повышают электропроводность раствора. Железо, находящееся в водных растворах, содержащих хлор-ионы, быстро разблагораживается, что связано с нарушением пассивной пленки. Притом Cl-ионы могут вызвать язвенную коррозию. Однако весьма существенно сказывается на скорости коррозии концентрация раствора [10, 22]. На кривых зависимости скорости коррозии металла от концентрации NaCl наблюдается максимум. В нашем случае [22] при использованных временах экспонирования 8–120 часов он наблюдается при содержании NaCl 30 г/л. Это обусловлено, вероятно, взаимодействием двух факторов: с одной стороны, увеличением содержания активирующих хлор-ионов в растворе, а с другой – уменьшением растворимости кислорода в среде с ростом концентрации соли. Таким образом, с ростом концентрации соли, с одной стороны, повышается содержание хлор-ионов, активирующих и облегчающих анодный процесс, а с другой – уменьшается растворимость деполаризатора – кислорода, что замедляет катодный процесс. В каком-то интервале концентраций сильнее сказывается первый эффект, при остальных концентрациях преобладает другой. Ф.Тодт [10] в хлоридах натрия или калия наблюдал максимум при концентрациях около 30 г/л для NaCl и около 70 г/л для KCl.

В 20% растворе хлористого натрия железо корродирует со скоростью $750 \cdot 10^{-3}$ г/(м²·ч), что более чем на два порядка выше наблюдаемой у никеля и в ~50 раз, чем у меди (табл. 1). На корродируемой поверхности железа нарастает пленка продуктов коррозии, приводящая к уменьшению коррозионных потерь с увеличением времени экспонирования образца. Рентгенофазовый анализ показывает наличие в продуктах коррозии лепидокрокита γ -FeOOH, маггемита γ -Fe₂O₃, магнетита Fe₃O₄ и следов гидратированных хлоридов железа.

Растворы нитрата натрия менее агрессивны, чем растворы хлоридов. Так, в растворе 150 г/л NaNO₃ при экспонировании 24 часа скорость коррозии всего лишь $108 \cdot 10^{-3}$ г/(м²·ч) против $157 \cdot 10^{-3}$ г/(м²·ч) в растворе 150 г/л NaCl. При коррозии происходит потемнение всей поверхности, появляется окисная пленка с цветами побежалости, наблюдается коррозия в виде сыпи из точек темно-коричневого и коричневого цвета. На поверхности образуются те же оксиды и гидроксиды, что и при коррозии в растворе хлористого натрия. Нитриты же в определенных пределах концентраций могут действовать как ингибиторы коррозии [22].

Аммонийные соли вообще более агрессивны, причем в разбавленных растворах они агрессивнее, чем хлориды щелочных металлов той же концентрации [10]. Нитрат аммония действует сильнее, чем хлорид аммония. Коррозия в 6 н. растворе нитрата аммония примерно в 6 раз сильнее, чем в растворе хлорида или сульфата натрия. Фториды (например, KF) в небольших концентрациях (ниже пороговой величины 0,8 н. для KF) сильно агрессивны, но агрессивность их снижается с повышением концентрации [10]. Выше концентрации 0,8 н. коррозия примерно в 20 раз меньше наблюдаемой ниже пороговой величины. Агрессивность раствора снижается благодаря отложениям на корродирующей поверхности. Другие фториды щелочных металлов и аммония, а также кислые соли фтористоводородной кислоты ведут себя аналогично, но в общем более агрессивно.

Фосфаты, ацетаты, бензоаты в растворах, содержащих кислород, образуют пассивирующие слои [5,10]. Окисляющие соли, например хроматы, действуют при незначительных концентрациях ускоряющим образом, а при концентрациях, превышающих пороговую величину, зависящую от условий испытаний, обладают защитными свойствами [22]. Замечено ускоряющее действие ионов Fe(III) и Cu(II), часто появляющихся в растворах как сопутствующие или загрязняющие вещества и делают агрессивными растворы, которые сами по себе не являются агрессивными, а благодаря осаждению на поверхности металла меди ускоряется также гальваническая коррозия [10].

Железо корродирует в природных и технологических водах [23, 24]. В водопроводной воде, состав которой указан выше, при 8 часах экспонирования скорость коррозии составляет 21,0 г/(м²·сут). При дальнейшей выдержке образцов наблюдается монотонно убывающая зависимость скорости коррозии от времени испытаний до установления динамического равновесия после 240 часов экспонирования благодаря формированию на поверхности железа пленки продуктов коррозии. В ее составе зафиксированы оксид и гидроксид железа – маггемит γ -Fe₂O₃ и лепидокрокит γ -FeOOH, обнаружены следы карбонатных отложений в виде кальцита CaCO₃ и небольшое количество сульфатов. В основном снижение скорости коррозии определяется формированием на корродирующей поверхности маггемита и кальцита. После испытаний железа в воде в течение 15 суток скорость корро-

зии составляет $163 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ ($3,9 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сут}$), что более чем на два порядка превышает скорость коррозии никеля и более чем в 30 раз меди (табл. 1).

Следует отметить, что в природных водах, имеющих более положительное значение индекса Ланжелье, чем использованная в данном случае, образование осадка кальцита происходит быстрее и в большем количестве, что с увеличением времени экспонирования существенно замедляет коррозионный процесс. С увеличением времени выдержки (до нескольких месяцев) скорость коррозии может уменьшаться и за счет формирования на поверхности железа плёнки магнетита Fe_3O_4 [23]. Когда же для получения питательной воды для котлов ТЭЦ воду обессоливают, выводя из неё соли кальция и магния, ее агрессивность повышается из-за невозможности осаждения на поверхности железа карбонатов.

Растворенный в воде углекислый газ повышает скорость коррозии железа, поскольку при повышении его содержания обычно находящиеся в воде ионы кальция не выделяются на поверхности металла в виде малорастворимых карбонатов, а остаются в растворе в виде бикарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, более растворимых и не оказывающих защитного действия.

Агрессивность морской воды обусловлена растворенным кислородом и электропроводностью среды. Кроме того, растворенные в воде хлориды препятствуют образованию эффективных защитных слоев. Коррозионные потери в морской воде (как и в пресной) зависят от района забора, температуры и содержания в ней солей и могут колебаться в пределах $1\text{--}3 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сут}$ [10].

Легирование железа и его сплавов никелем или медью снижает скорость коррозии металлов в большинстве растворов, а также в атмосферных условиях [9, 10, 14, 20]. Благодаря добавке меди в количестве $0,3\text{--}0,5\%$ («медистые стали» [14]) коррозионная стойкость повышается из-за смещения потенциала в положительную сторону и образования на корродирующей поверхности более плотной пленки продуктов коррозии с повышенными защитными свойствами.

Электролитические железные покрытия при довольно высоких механических характеристиках не обладают достаточной коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, хотя их стойкость и превышает таковую у углеродистых сталей (табл. 2, 3 и [25]). Это происходит благодаря тому, что электролитическое железо практически не содержит углерод и в нем не образуются электрохимически активные карбиды, а поверхность его обладает меньшей шероховатостью. Наиболее отрицательный $\varphi_{\text{кор}}$ наблюдается в 5% растворе NaCl , а наименее – в $0,5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$. Надо отметить, что с увеличением времени экспозиции $\varphi_{\text{кор}}$ во всех исследованных средах разлагается, а коррозионные потери растут.

Таблица 2. Влияние длительности экспонирования образцов (ч) на потери от коррозии (г/м^2) в различных растворах

Материал	Раствор	8	24	48	96	120
Ст.45 без покрытия	5% NaCl	5,0	9,0	11,0	13,8	-
	0,05M Na_2SO_4	4,4	8,0	11,0	16,2	-
	20% H_2SO_4	0,5	1,4	2,45	5,55	7,0
Ст.45 + Fe	5% NaCl	2,0	6,0	9,2	13,0	-
	0,05M Na_2SO_4	1,1	3,0	6,0	12,0	15,7
	20% H_2SO_4	0,75	1,25	3,1	3,3	3,7
Ст.45 + Fe + Cu	5% NaCl	1,2	4,6	8,3	10,5	-
	0,05M Na_2SO_4	0,6	1,9	4,1	9,3	11,8
	20% H_2SO_4	0,5	0,9	1,9	2,1	2,3

Рентгенофазовый анализ показал, что железно-медные покрытия представляют собой однородные твёрдые растворы меди в α -железе, благодаря чему $\varphi_{\text{кор}}$ облагораживается тем больше, чем больше меди в покрытии. В $0,05\text{М}$ растворе Na_2SO_4 и 5% NaCl некоторая активация во времени связана, по-видимому, с разрушением первоначальной оксидной пленки на поверхности образца. В H_2SO_4 $\varphi_{\text{кор}}$ практически стабилен во времени, что свидетельствует о неизменной активности корродируемой поверхности. Во всех случаях введения меди в состав покрытия его $\varphi_{\text{кор}}$ немного облагораживается. Поскольку структура сплавов в основном однородна, это изменение потенциала, очевидно, обусловлено изменением состава поверхностного слоя за счет накопления на ней меди. Одновременно наблюдается уменьшение скорости коррозии покрытия во всех исследованных средах. Время экспозиции образцов и состав коррозионной среды сказываются на этих покрытиях подобно тому, что наблюдали на стали Ст.45.

Таблица 3. Влияние времени экспозиции образцов на $\varphi_{кор}$ в различных растворах

Время от погружения в электролит, мин				
Раствор	0,25	1,0	1,50	2,0
0,05 M Na₂SO₄				
Fe	-0,32	-0,40	-0,43	0,45
Fe + 0,16% Cu	-0,25	-0,32	-0,35	-0,37
Fe + 0,78% Cu	-0,06	-0,14	-0,19	-0,26
5% NaCl				
Fe	-0,38	-0,41	-0,44	-0,46
Fe + 0,16% Cu	-0,30	-0,32	-0,33	-0,34
Fe + 0,78% Cu	-0,09	-0,13	-0,18	-0,22
20% H₂SO₄				
Fe	-0,36	-0,36	-0,36	-0,36
Fe + 0,16% Cu	-0,28	-0,28	-0,28	-0,28
Fe + 0,78% Cu	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25

Прежде чем перейти к коррозионному поведению псевдосплавов на основе вольфрама, отметим, что изделия из них изготавливают методами порошковой металлургии, используя жидкофазное высокотемпературное спекание спрессованных заготовок из смеси порошков вольфрама, никеля, железа и меди. В этом случае сплав ВНМ-3-2 состоит из сплошного вольфрамового скелета и связующей фазы, представляющей собой твердый раствор вольфрама и меди в никеле [4]. В сплаве ВНЖ-95 наблюдается подобный вольфрамовый скелет, а связующая фаза представляет собой твердый раствор вольфрама и железа в никеле. Никель, железо и медь в вольфраме практически не растворяются.

Из данных табл. 1 видно, что коррозия сплава ВНМ-3-2 во всех исследованных агрессивных средах определяется основным компонентом – вольфрамом. Связующая фаза облегчает коррозионный процесс во всех случаях, увеличивая потери массы. При этом надо иметь в виду, что связующая фаза представляет собой твердый раствор, приблизительно состоящий из 60% Ni и 40% Cu, то есть по своим свойствам ближе к никелю [14], и в малом количестве появляющийся в растворе ион Cu^{2+} незначительно сказывается на скорости коррозии сплава.

Сплав ВНЖ-95 с таким же содержанием вольфрама, как и ВНМ-3-2, ведет себя в исследованных средах подобным же образом, поскольку его коррозионное поведение тоже определяется основным компонентом – вольфрамом.

Вольфрам при наложении тока растворяется в 48% растворе H_2SO_4 с очень незначительной скоростью (рис. 1). На анодных кривых металлов, составляющих связующую фазу (железо, никель, медь), наблюдаются участки активного растворения, активно-пассивного перехода, пассивности и транспассивной области. При наиболее отрицательных потенциалах начинает растворяться железо. Активное растворение никеля наблюдается положительнее на ~ 100 мВ, чем у железа, а при потенциале еще положительнее на ~ 70 мВ начинается растворение меди. Наибольший ток в максимуме у железа (~ 450 мА/см²), а наименьший у меди (~ 170 мА/см²). На участке активного растворения никель переходит в раствор в виде двухвалентного иона Ni^{2+} (определен с помощью диметилглиоксима). В области потенциалов положительнее 1,0 В состав пленки изучали рентгенографически, идентифицируя фазы по данным ASTM. В области активно-пассивного перехода спад тока обусловлен образованием на поверхности металла пористой пленки, состоящей из NiO (рентгенофазовый анализ дает четкие линии оксида). Снижение тока в пассивной области ($\sim 0,7$ – $1,0$ В) обусловлено тем, что пленка, перекрывая всю поверхность, визуальнo становится более плотной и менее пористой. Она в основном содержит оксид NiO (частично окисленный до Ni_3O_4) и небольшое количество $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Эта область характеризуется образованием относительно толстых пленок. Положительнее 1,0 В начинается транспассивное растворение никеля. Как и в области активного растворения, он переходит в раствор в виде Ni^{2+} , поверхность же в этом случае приобретает слабую серо-зеленую окраску. Пленка отслаивается от поверхности. Ее величина по визуальным наблюдениям значительно больше, чем в пассивной области. Вблизи электрода раствор имел слабо-зеленую окраску, что говорит об образовании растворимых соединений никеля. Состав пленки мы не изучали. Есть сведения, что защитное действие пленки в этой области потенциалов снижается под действием анионов, что и приводит к транспассивному растворению [26]. Одновременно мы наблюдали выделение кислорода. Потенциал коррозии никелевого электрода в 48% серной кислоте после погружения в раствор сдвигается в положительном направлении на 100 мВ от ~ 230 мВ и далее остается постоянным [27].

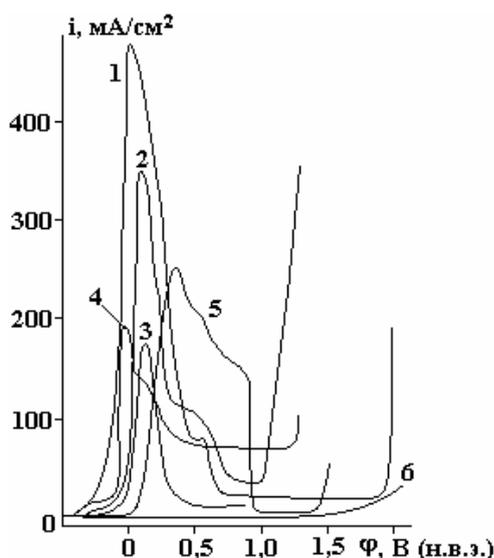


Рис. 1. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (при скорости развертки 50 мВ/с) в 48% H_2SO_4 металлов: 1 – железо Армко; 2 – никель; 3 – медь; 4 – ВНЖ-95; 5 – ВНМ-3-2; 6 – вольфрам

Подобные области содержат и поляризационные кривые сплавов ВНМ-3-2 и ВНЖ-95. В области активного растворения в сплавах растворяется связующая фаза. Об этом свидетельствуют атомно-абсорбционный анализ растворов и рентгенофазовый анализ растворяемой поверхности электродов. Токи в пиках меньше, чем наблюдаемые у компонентов связующей фазы, особенно у сплава ВНЖ-95. Области активно-пассивного перехода у сплавов более протяженные, чем у компонентов связующей фазы. Ток в пассивной области наименьший у сплава ВНМ-3-2 (меньше, чем у никеля). У сплава ВНЖ-95 этот ток выше, чем у компонентов связующей фазы, что, вероятно, обусловлено изменениями в составе пассивирующей пленки и ее плотности.

При анодной поляризации вольфрама в растворе хлористого натрия при потенциалах более положительных, чем стационарный, начинается рост анодного тока (рис. 2). Ток растет до того момента (до $\sim 0,6$ В), пока на внешней границе оксидной пленки оксида низшей валентности не образуется сплошной слой высшего оксида. Но даже в этом случае ток примерно на два порядка меньше, чем при растворении железа, меди, никеля и сплавов в растворе серной кислоты.

После образования последнего анодный ток снижается, что обусловлено экранировкой оксидов низшей валентности от раствора слоем высшего оксида стехиометрического состава, являющегося изолятором. Наоборот, низшие оксиды – полуметаллы, а нестехиометрические оксиды, близкие к высшим, – полупроводники.

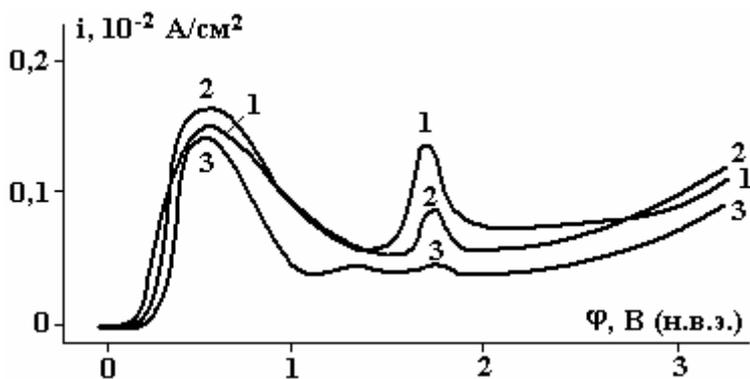


Рис. 2. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (при скорости развертки 50 мВ/с) вольфрама в хлористом натрии при концентрации, г/л: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 250

При потенциалах, положительнее 0,6 В, поверхность блокируется плотной пленкой, резко снижающей скорость растворения, которое происходит в этом случае в отдельных небольших питтингах. В пассивной области пленка имеет сформировавшийся характер, являясь многослойной, с постепенным переходом от полуметалла к полупроводнику и диэлектрику. Рентгенофазовым анали-

зом установлено, что пленка в поверхностном слое в основном представляет оксид вольфрама состава $W_{20}O_{58}$ и смесь поликислот состава $H_{0,1}WO_3$ и $H_{0,33}WO_3$, а также вольфрамат $Na_2W_4O_{13}$. Кроме того, на поверхности наблюдается аморфная фаза, состав которой определить не удалось.

После области пассивного состояния следует участок, на котором анодный ток вновь возрастает, что связано с выделением кислорода. Для этой области потенциалов характерен дальнейший рост оксидной пленки, связанный с наличием выделяющегося из воды (или OH^-) молекулярного и атомарного кислорода, доокисляющего низшие оксиды до высших и нестехиометрические соединения до стехиометрических. Изменение концентрации соли в электролите не меняет характера поляризационной зависимости.

В растворах хлорида натрия при анодной поляризации никеля (рис. 3, кривая 1) наблюдаются те же области, что и в растворах серной кислоты. Ток в пике анодного растворения превышает 900 mA/cm^2 . Активное растворение происходит при потенциалах около $0,0-0,2 \text{ В}$. Активно-пассивный переход не столь резок, а пассивация устанавливается в узкой области потенциалов, близких к $0,8 \text{ В}$. Ток в пассивной области падает примерно только до 420 mA/cm^2 .

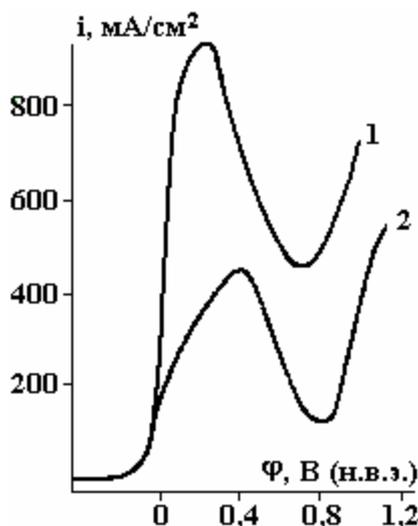


Рис. 3. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые никеля (при скорости развертки 50 мВ/с) в 20% растворе хлористого натрия (1) и в смешанном растворе – $100 \text{ г/л NaCl} + 100 \text{ г/л NaOH}$ (2)

Основу пассивной пленки в растворе $NaCl$ составляет $Ni(OH)_2$. Одновременно в ней присутствует и NiO , формирующийся на поверхности металла под гидроксидом. Однако в пассивной области наряду с пленкой наблюдались и питтинги, что, вероятно, и приводило к относительно высоким токам и в пассивном состоянии. С повышением pH раствора более 8 $Ni(OH)_2$ частично трансформируется в оксигидроксид $NiOOH$. В растворах с pH 7 это происходит при потенциалах, которые положительнее $0,7 \text{ В}$ при начале выделения кислорода уже в транспассивной области. Потенциал коррозии никеля в растворе $NaCl$ со временем, прежде чем стабилизироваться, сдвигается в отрицательном направлении почти на 50 мВ (от $0,4 \text{ В}$). Скорее всего это свидетельствует о растворении оксидной плёнки, образовавшейся на металле при контакте с воздухом.

В сильно щелочных электролитах процесс растворения вольфрама значительно ускоряется (рис. 4). При этом на потенциодинамических кривых, полученных при различных концентрациях, видны две характерные области: область активного растворения металла АВ и область предельного тока ВС. Область активного растворения АВ характеризуется достижением высоких плотностей тока при сравнительно малом перенапряжении, причем растворение вольфрама не зависит от условий массопереноса, а определяется скоростью электродной реакции. При плотностях тока, соответствующих активному растворению, поверхность электрода покрыта мелкими питтингами. В области ВС ток не зависит от потенциала анода, а определяется условиями массопереноса (скоростью вращения мешалки и концентрацией щелочи). Поверхность электрода после обработки на предельном токе приобретает зеркальный блеск. Выход металла по току сохраняется постоянным и равным 100% в расчёте на ионизацию вольфрама в шестивалентном состоянии.

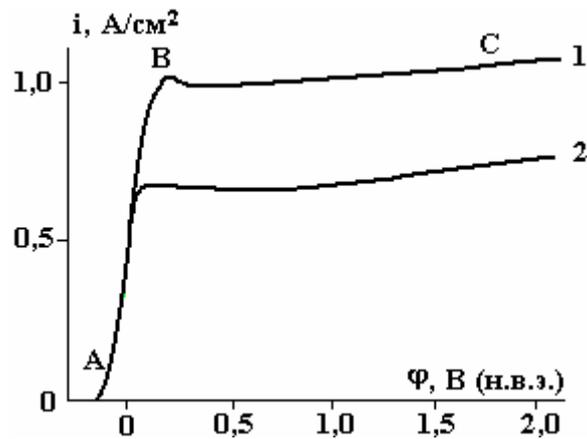


Рис. 4. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (50 мВ/с) вольфрама в растворах, г/л: 1 – 100 NaOH; 2 – 100 NaOH + 100 NaCl

При анодной поляризации никеля в растворах щелочи практически весь ток, протекающий через электрод, расходуется на выделение кислорода. Введение в раствор щелочи добавки хлористого натрия без изменения характера поляризационной зависимости вольфрама значительно уменьшает величину предельного тока (рис. 4, кривая 2). В растворе, содержащем хлорид и гидроксид натрия (по 100 г/л каждого), сохраняется при анодной поляризации никеля тот же вид поляризационной кривой, что и в NaCl (рис. 3, кривая 2). Однако участок активного растворения более пологий, максимальный ток меньше (около 400 мА/см²), и сам пик несколько смещен в сторону более положительных потенциалов. Область активно-пассивного перехода тоже более пологая. Пассивация наблюдается при потенциалах около 0,8 В, ток в этой области составляет 100 мА/см². В области активно-пассивного перехода и пассивации поверхность электрода покрывается довольно толстым слоем бело-зеленого цвета, который легко отслаивается. Он состоит из гидратированного Ni(OH)₂. Под этим слоем формируется тонкая пленка из NiO, которая уплотняется и утолщается до момента наступления полной пассивации. С дальнейшим увеличением потенциала (положительнее ~ 0,8 В) наблюдается образование оксигидроксида NiOOH (транспассивная область). Одновременно с окислением гидроксида мы наблюдали в транспассивной области выделение кислорода.

Из исследований, проведенных на вращающемся дисковом электроде, видно, что вольфрам в растворах щелочи ведет себя подобно тому, что показано на рис. 4. Однако достигаемые при этом плотности тока значительно выше. Величина предельного тока пропорциональна корню квадратному из угловой скорости вращения диска и при экстраполяции проходит через начало координат (рис. 5), что свидетельствует о диффузионных ограничениях процесса. Последние связаны с замедленностью подвода ионов OH⁻ к поверхности электрода, поскольку предельный ток увеличивается с ростом концентрации щелочи. Учитывая данные работы [4] и кулонометрические измерения, получаем суммарную электродную реакцию:



Поскольку перенос ионов OH⁻ к поверхности может происходить как вследствие конвективной диффузии, так и миграции, то присутствие в электролите ионов, не участвующих в электродном процессе, позволит уменьшить миграционную составляющую переноса. Введение, например, в электролит, содержащий 100 г/л NaOH, добавки 100 г/л NaCl приводит к уменьшению предельного тока почти в 2 раза.

В нейтральном растворе NaCl, независимо от концентрации, вольфрам при анодной поляризации вращающегося дискового электрода растворяется так же, как это показано на рис. 3. Увеличение числа оборотов несколько активизирует процесс растворения [4].

На анодной кривой никеля в NaCl (рис. 6, кривая 1) наблюдаются характерные области, соответствующие активному растворению (I), предельному току (II) и транспассивному растворению (III). Поведение никеля в этих условиях аналогично поведению кобальта [4]. Предельный ток заметно растет с увеличением частоты вращения дискового электрода и в меньшей степени падает с повышением концентрации соли. Наблюдается линейная зависимость между предельным током и концентрацией соли и корнем квадратным из частоты вращения электрода. При больших концентрациях NaCl (50–100 и особенно при 150–250 г/л) решающее значение приобретает отвод продуктов реакции от

поверхности анода. Если скорость отвода недостаточна, то на поверхности в области предельного тока образуется солевая пленка, ограничивающая скорость растворения металла.

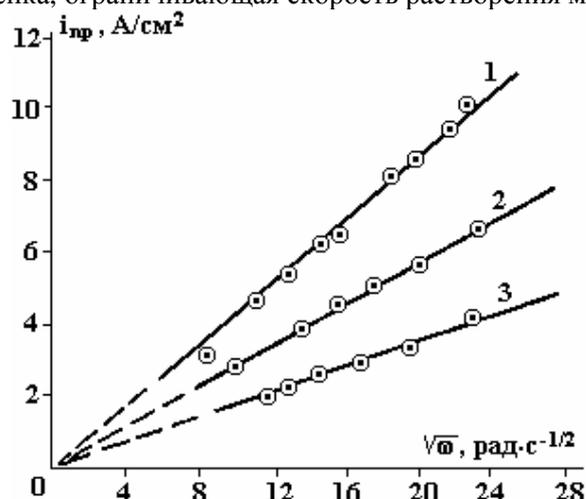


Рис. 5. Влияние скорости вращения дискового электрода на величину предельного тока при растворении вольфрама в растворах NaOH, г/л: 1 – 150; 2 – 100; 3 – 50

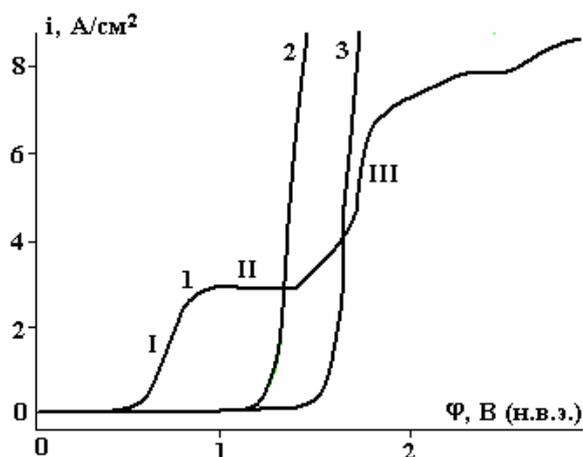


Рис. 6. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые никеля (при скорости развертки 40 мВ/с) при частоте вращения диска 2000 об/мин в электролитах, г/л: 1 – 100 NaCl; 2 – 100 NaOH; 3 – 100 NaCl + 100 NaOH. Определение областей I, II и III – в тексте

В области активного растворения поверхность никеля серая, травленая, в то время как при диффузионных ограничениях и в транспассивной области кристаллографическая неоднородность поликристаллического металла не проявляется, и поверхность под пленкой блестящая, полированная. При концентрациях соли более 150 г/л в области предельного тока могут проявляться отдельные питтинги. На поверхности никелевого электрода в транспассивной области образуется осадок зеленого цвета, и приэлектродная область окрашивается в зеленый цвет, подтверждающий образование растворимых соединений никеля. Наблюдается выделение кислорода. На участке активного растворения (+0,7 В) выход по току достигает 100%, тогда как в транспассивной области (+1,5 В) он не превышает 60–65%.

Съемка на электронном микроскопе Tesla BS-340 в режиме поглощенного тока показывает, что на участке активного растворения (рис. 6) при небольших потенциалах (~0,5 В) материального контраста нет, то есть поверхность однородна и на ней нет плёнки от продуктов растворения никеля. Однако вблизи перехода к области предельного тока на рентгенограмме кроме пиков, главным образом никеля, зарегистрирован рефлекс, который скорее всего принадлежит Ni_2O_3 . На дифрактограмме, полученной на участке предельного тока (1,5 В, 5 мин), этот пик не обнаружен, но выявлены другие рефлексы, соответствующие фазе $NiCl_2$. Возможно наличие $Ni(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Есть пики, идентифицируемые как $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ и $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. При потенциалах, близких к транспассивной области, в пленке появляется оксигидроксид $\gamma-NiOOH$. Несколько пиков однозначно идентифицировать не удастся. Та-

ким образом, в указанном случае предельный ток на никеле связан главным образом с образованием хлоридов никеля. А при потенциалах, близких к транспассивной области, – гидратированного оксида никеля.

Анализ дифрактограмм осадков, образованных в транспассивной области, показывает изменения в пленке. Меньшая интенсивность пиков по сравнению с областью предельного тока говорит о том, что в транспассивной области пленка тоньше или менее плотна. О большей рыхлости последней в этом случае свидетельствует и морфология поверхности. Одновременно изменяется и ее фазовый состав. Слабыми являются рефлексы от NiCl_2 . По-прежнему остается пик, соответствующий γ - NiOOH , однако он значительно ослаблен. Зато возникает новый, наиболее интенсивный пик, принадлежащий фазе $\text{Ni}(\text{OH})_2$. В то же время указанный пик можно идентифицировать как принадлежащий гидроксидам $\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{OH})$ или $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$. Однозначно определить состав очень сложно. По-видимому, это продукты взаимодействия воды с катионами Ni^{2+} и Ni^{3+} . Но гидраты или гидроксиды возникают в данном случае предпочтительнее хлоридов.

При анодной поляризации никеля в растворе NaOH (рис. 6, кривая 2) ток идет в основном на формирование пассивирующей пленки, состоящей из гидратированного гидроксида $\text{Ni}(\text{OH})_2$, под которым формируется тонкая пленка из NiO , и при достижении потенциала около 1,3 В – на выделение кислорода. В смешанном электролите по 100 г/л NaOH и NaCl (рис. 6, кривая 3) в пассивной области происходит образование пленки того же состава, что и в растворе NaOH , а при достижении транспассивной области в растворе NaCl в дополнение к выделению кислорода наблюдается растворение никеля.

При анодной поляризации сплава ВНМ-3-2 в растворе NaCl на поляризационных кривых наблюдаются два пика: первый соответствует растворению вольфрама, второй – связующей фазы (рис. 7). На поверхности сплава, растворяемого при значениях потенциалов, близких ко второму пику, видно, что в этом случае растворяются тонкие прослойки связующей фазы, обнажая вольфрамовый скелет. В области потенциалов, следующих за вторым пиком, вся поверхность блокируется плотной пленкой продуктов анодного растворения вольфрама, состав которой близок той, что обнаружена на поверхности чистого вольфрама при его анодной поляризации в этом растворе. При этом процесс резко замедляется. Из рисунка видно, что плотности тока, достигаемые при анодной поляризации сплава, невелики, а увеличение скорости массопереноса и концентрации соли в электролите способствует росту тока в области обоих пиков. В пассивной области, когда поверхность покрыта пленкой, влияние скорости вращения диска менее заметно, а влияние концентрации NaCl практически исчезает. С увеличением концентрации соли от 50 до 250 г/л стационарный потенциал сплава несколько разблагораживается: от +86 до +66 мВ соответственно, а с ростом числа оборотов электрода остается практически постоянным.

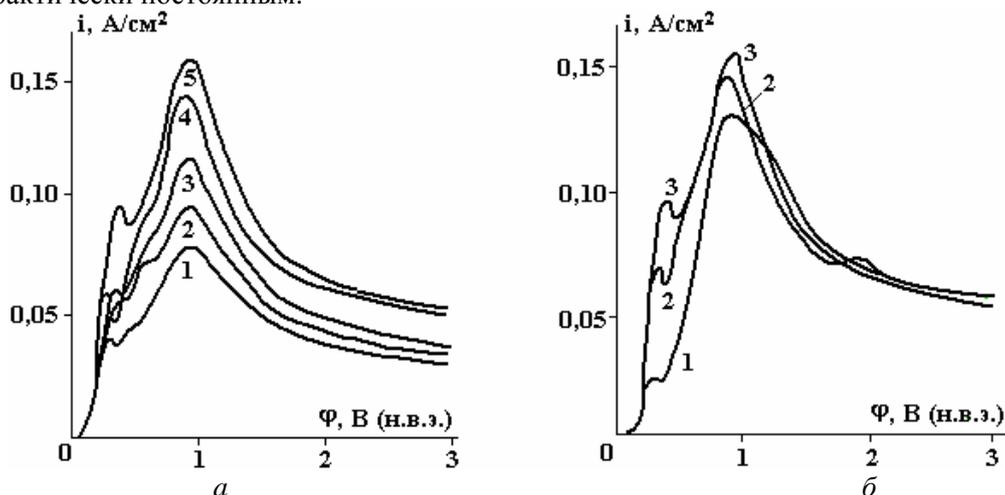


Рис.7. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые сплава ВНМ-3-2: а – 250 г/л NaCl при скорости вращения диска, об/мин: 1 – 0; 2 – 500; 3 – 1000; 4 – 2000; 5 – 4000; б – при скорости вращения диска 4000 об/мин и концентрации NaCl , г/л: 1 – 100; 2 – 150; 3 – 250

Изменение скорости наложения потенциала от 10 до 80 мВ/с не меняет характера поляризационной кривой, но сдвигает потенциалы обоих пиков и области первой пассивности в сторону более положительных значений (рис. 8). При этом ток в первом пике увеличивается в ~2 раза, а во втором – более чем в 2,5 раза, а в области первой пассивности – почти в 2,5 раза. Значительное уве-

личение тока наблюдается и в области второго активно-пассивного перехода. Подобные явления были отмечены для α -латуни в 2 М растворе Na_2SO_4 [28], никеля в растворе H_2SO_4 [29] и железа в 0,05М растворе NaOH [30]. Эти явления связывают с изменением состава и условий формирования пассивирующей пленки, считая, что с увеличением скорости наложения потенциала время, необходимое для образования центров кристаллизации пленки, слишком мало и пассивация металла не происходит до тех пор, пока размер центров кристаллизации не достигнет критического.

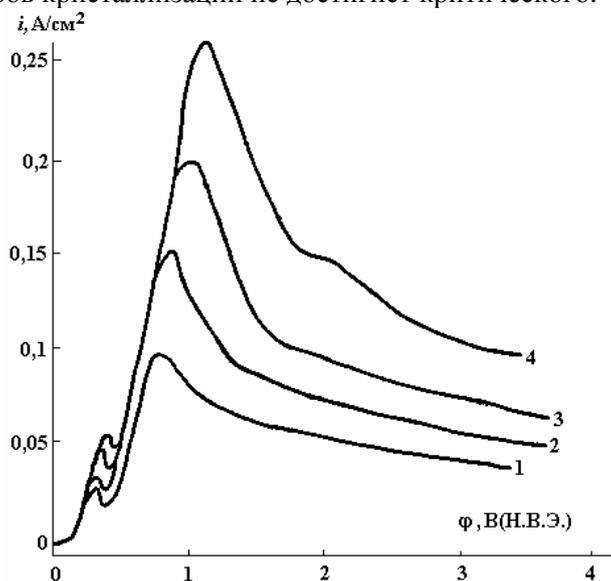


Рис. 8. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые сплава ВМ-3-2 в растворе 100 г/л NaCl при скорости наложения потенциала, мВ/с: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 80 (2000 об/мин)

Результаты опытов, представляющих имитацию прошивочных операций, осуществляемых на специальной установке по описанной методике, приведены на рис. 9–14. Из рисунков видно, что скорость растворения сплава определяется поведением основного компонента – вольфрама, который лучше всего растворяется в щелочи с выходом по току, близким 100%, и практически совсем не растворяется в NaCl , покрываясь фиолетовой пленкой оксидов. В NaCl при концентрации от 50 до 200 г/л никель растворяется с выходом по току, близким 100%, лишь при 25 г/л он меньше на 5–7% (рис. 9). При этой концентрации соли поверхность серая, травленая, с легким темно-серым налетом, состав которого идентифицируется как NiO и $\gamma\text{-NiOOH}$. Начиная с концентрации 50 г/л, поверхность светлая с отдельными питтингами. На образцах, обработанных в растворах с наиболее высокой концентрацией NaCl (150 и особенно 200 г/л), наблюдаемые на рентгенограммах рефлексы позволяют предположить наличие в пленке хлоридов никеля, причем в большем количестве, чем в растворе с меньшей концентрацией NaCl . При этом наблюдается тенденция к уменьшению содержания NiO и $\gamma\text{-NiOOH}$ в пленке с увеличением концентрации раствора (о чем свидетельствует снижение интенсивности пиков). Увеличение интенсивности пиков никеля может свидетельствовать либо об утоньшении, либо о разрыхлении пленки.

Медь при концентрации NaCl 25–75 г/л растворяется с выходом по току 45–47% при пересчете на Cu^+ и вдвое больше – при пересчете на Cu^{2+} . С увеличением концентрации соли до 100 г/л выход по току растет до ~50 и 100% соответственно. Обработанная поверхность шероховатая, при малых концентрациях NaCl покрыта красновато-желтой пленкой, состав которой не определялся.

В хлористом натрии у сплава ВМ-3-2 начинает растворяться связующая фаза, представляющая собой твердый раствор вольфрама и меди в никеле (рис. 9). Поверхность при 25 г/л покрывается пленкой из оксида и оксигидроксида никеля, а на вольфрамовом скелете формируется пленка оксидов вольфрама (рис. 10, а). С увеличением концентрации соли до 75–100 г/л связующая фаза еще больше растворяется, обнажая зерна карбидного скелета (рис. 10, б, в). При этом интенсивность пиков связующей фазы уменьшается, а интенсивность пиков скелета усиливается.

В электролите на основе едкого натра растворение вольфрама идет с выходом по току, близким 100%, он переходит в раствор в виде вольфрамата (рис. 11). Если скорость съема вольфрама максимальна при концентрации NaOH 100–150 г/л, то шероховатость поверхности R_a с увеличением содержания щелочи от 25 до 150 г/л растет с 0,2 до 0,6 мкм. Медь растворяется с небольшой скоростью, выход по току при расчете на Cu^+ не превышает 2,2%. Ее поверхность покрыта плотной пленкой оксидов и гидроксида меди. Никель в щелочи не растворяется, весь ток идет на выделение кислорода и образование темной пленки, плотносцепленной с поверхностью. На рентгенограмме никеля с

пассивной пленкой отчетливо видны пики, свидетельствующие о наличии в ней оксигидроксида γ -NiOOH.

Сплав ВНМ-3-2 при обработке в щелочи растворяется с выходом по току от 40 (50 г/л) до ~54% (200 г/л). Рентгенофазовый анализ показывает, что на необработанной полированной поверхности сплава рефлексы от вольфрама по граням (310), (220), (211), (200) и (110), а от твердого раствора связующей фазы – по граням (200) и (111). С увеличением концентрации NaOH от 25 до 100 г/л происходит ослабление интенсивности пиков вольфрама, а при концентрации 150 г/л и более они исчезают полностью. Но одновременно после 75 г/л появляются пики связующей фазы с гранями (222), (311) и (220) и усиливается интенсивность пиков от граней (200) и (110). На фотографиях обработанной поверхности сплава видно (рис. 12), что при концентрации NaOH 50 г/л начинают вытравливаться зерна вольфрамового скелета, а связующая фаза – освобождаться. При низкой концентрации щелочи поверхность сплава покрыта темно-зеленой пленкой, сплошность которой нарушена в местах глубокого травления. При концентрации NaOH более 100 г/л с поверхности полностью вытравливаются зерна вольфрамового скелета и остается только связующая фаза. Тем самым затрудняется процесс растворения сплава в целом.

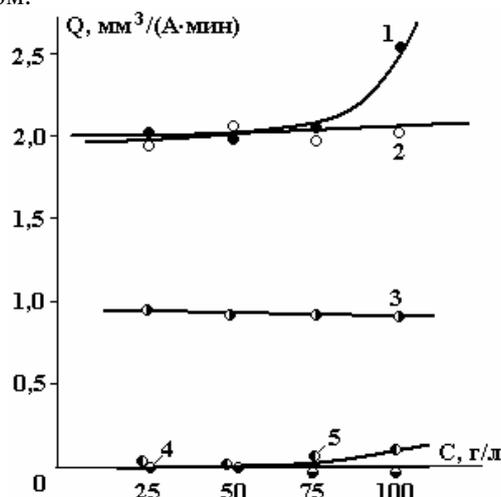


Рис.9. Влияние концентрации NaCl в электролите на скорость растворения металлов при плотности тока 30 А/см^2 , расходе электролита 6,5 л/мин. 1 – Cu; 2 – Ni; 3 – Mo; 4 – W; 5 – ВНМ-3-2



а



б



в

Рис. 10. Морфология поверхности сплава ВНМ-3-2, обработанного в растворе NaCl концентрации, г/л: а – 25; б – 50; в – 100 ($\times 400$)

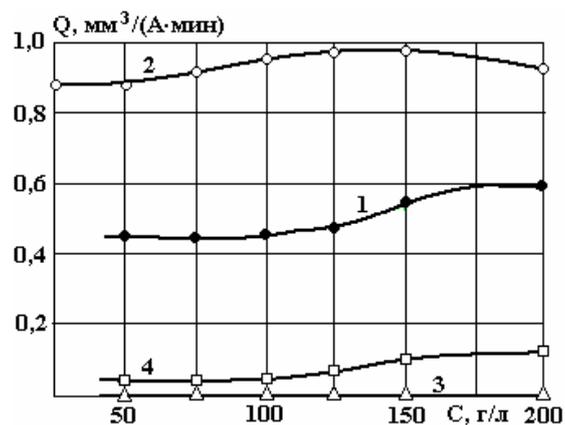


Рис.11. Влияние концентрации NaOH в электролите на скорость растворения металлов при плотности тока 30 А/см^2 , расходе электролита 6,5 л/мин. 1 – ВМ-3-2; 2 – W; 3 – Ni; 4 – Си

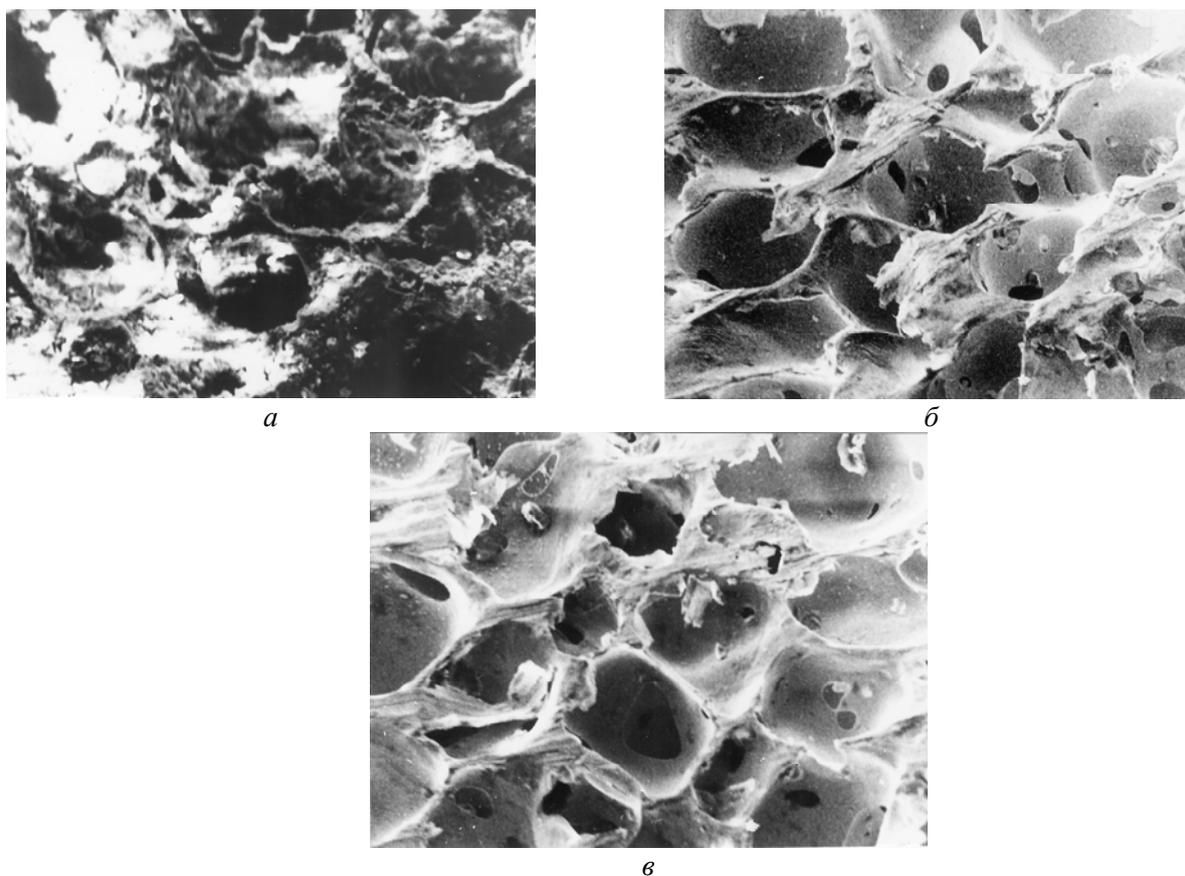


Рис. 12. Морфология поверхности сплава ВМ-3-2, обработанного в растворе NaOH концентрации, г/л: а – 50; б – 125; в – 150 (x400)

Для увеличения скорости растворения сплава надо создать условия для более или менее равномерного растворения обоих его составляющих, используя двухкомпонентный электролит, содержащий NaOH и NaCl. Видно, что с добавлением хлористого натрия в электролит со 100 г/л щелочи выход по току растворения вольфрама падает с 97% без NaCl до ~68% при 200 г/л NaCl, а скорость растворения никеля растет с увеличением концентрации соли до 75 г/л, оставаясь почти постоянной при дальнейшем увеличении ее содержания в электролите (рис. 13). Выход по току растворения никеля при добавлении 200 г/л NaCl составляет 13,5%.

В смешанном электролите поверхность никеля покрыта объемным осадком, включающим образования черного цвета (непосредственно у растворяемой поверхности) и различных оттенков зеленого, распределенным поверх первой пленки. При добавке в щелочь 50–125 г/л NaCl рентгенофазовый анализ обнаруживает на поверхности никеля NiO. На дифрактограммах присутствуют также пики, не поддающиеся однозначной идентификации. Наиболее вероятным представляется наличие оксигидро- и гидроксидов никеля NiOOH $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Возможны также различно гидратированные

и не гидратированные хлориды никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 и $\text{NiCl}(\text{OH})$. Области высокого диффузного фона могут свидетельствовать о присутствии аморфных фаз.

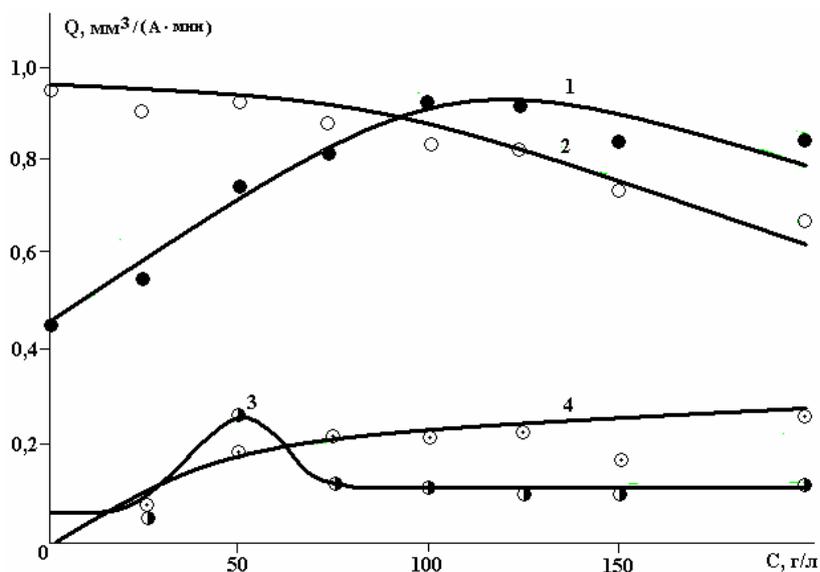
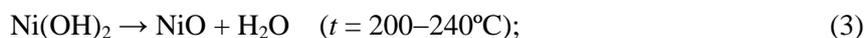


Рис. 13. Влияние добавки NaCl в 100 г/л NaOH на скорость растворения металлов: 1 – ВНМ-3-2; 2 – вольфрам; 3 – медь; 4 – никель при плотности тока 30 А/см^2 и расходе электролита $6,5 \text{ л/мин}$

Для уточнения фазового состава пленки, полученной на никеле в смешанном электролите (по 100 г/л каждого компонента), проведены исследования в геометрии скользящего рентгеновского луча. При угле скольжения 2° удалось зарегистрировать пик, характерный для $2\text{Ni}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Пики от NiO в этих условиях не видны, что свидетельствует о более глубоком залегании оксида никеля в плёнке. При увеличении угла падения луча до 3° и более пик гидроксида исчезает. Следовательно, это соединение кристаллизуется в очень тонком поверхностном слое.

Рентгенографические данные подтверждены термогравиметрическим анализом [27]. Процессы разложения вещества пленки при воздействии температуры можно описать следующими реакциями разложения:

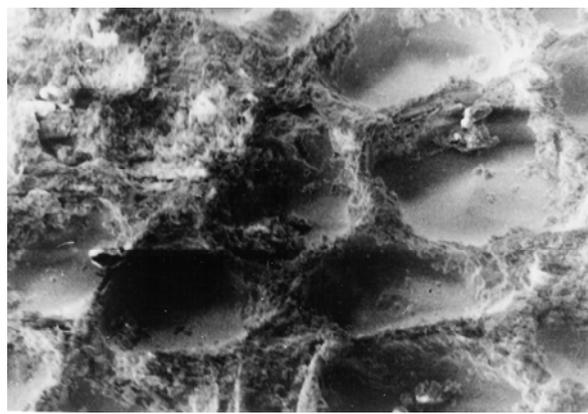


Таким образом, полученные результаты показывают, что в состав осадка, кроме оксида никеля, входят и его гидраты.

Для меди и сплава ВНМ-3-2 скорость растворения проходит через максимум. В первом случае он наблюдается при концентрации NaCl 50 г/л (выход по току $\sim 10\%$), а во втором – при $100\text{--}125 \text{ г/л NaCl}$ (выход по току $\sim 85\%$ (рис. 13)). На первом участке кривой растворения сплава (концентрация соли $0\text{--}100 \text{ г/л}$) съём определяется поведением вольфрамового скелета, который в этом случае преимущественно растворяется. Это особенно хорошо видно на рис. 14,б.



а



б



б

Рис. 14. Морфология поверхности сплава ВММ-3-2, обработанного в растворе 100 г/л с NaOH добавкой хлористого натрия концентрации, г/л: а – 50; б – 100; в – 200 (x400)

Одновременно начинает растворяться и связующая фаза. Но при большем увеличении концентрации NaCl превалирует растворение связующей фазы. Следует заметить, что, хотя скорость растворения сплава почти сравнялась со скоростью растворения вольфрама, качество поверхности невысокое. Происходит образование плотной пленки, блокирующей поверхность и приводящей к большому падению напряжения. Анализ дифрактограмм показывает, что вольфрам неравномерно растворяется по граням (111), (200) и (220). Интенсивность сигнала по грани (220) несколько растет при 50 г/л и остается неизменной при остальных концентрациях. Наблюдается некоторое увеличение сигнала от грани (110) и значительное – от грани (200). При растворении связующей фазы наблюдаются рефлексы от граней (111), (200) и (311). Интенсивность сигнала от грани (111) ослабевает с ростом концентрации соли, а рефлексы от граней (311) и (200) исчезают после добавления 50 и 100 г/л NaCl соответственно. Таким образом, по мере увеличения концентрации NaCl в смешанном электролите рефлексы от связующей фазы практически исчезают, что свидетельствует об ускорении растворения ее и удаления с растворяемой поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольфрама сплавы // Химическая энциклопедия. 1988. Т. 2. С.422.
2. Ерёменко В.Н., Минакова Р.В., Чураков М.М. Растворимость вольфрама в медно-никелевых расплавах // Порошковая металлургия. 1977. № 4. С. 53–58.
3. Найдич Ю.В., Лавриненко И.А., Евдокимов В.А. Жидкофазное спекание под давлением композиций вольфрам-никель-медь // Порошковая металлургия. 1977. № 4. С. 43–49.
4. Паршутин В.В., Берёза В.В. Электрохимическая размерная обработка спечённых твёрдых сплавов// Кишинев: Штиинца, 1987.
5. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М., 1977.
6. Grum J.R., Adkins M.E. Comparison of electrochemical behavior and corrosion rate of alloy 625 in sulfuric acid // Mater. Perform. 1986. 25. №2. P. 27–32.
7. Рему Г. Курс неорганической химии. Т.1. М., 1966.
8. Shams El Din A.M., Al-Kharari F.M., Al-Fahd Z., El-Tantawy Y.A. Corrosion behavior of nickel in nitric acid solution // Corrosion prevention and Control. 1985. 32. № 5. P. 92.
9. Коррозия / Справочное издание. М., 1981.
10. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты от коррозии. М., 1966.
11. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л., 1989.
12. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Коррозия под действием теплоносителей, хладагентов и рабочих тел: Справочн. издание/ А.М. Сухотин, А.Ф. Богачёв, В.Г. Пельмский и др. Л., 1988.
13. Агте К., Вацек И. Вольфрам и молибден. М.; Л., 1964.
14. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М., 1986.

15. *Паршутин В.В., Андреева Л.Н., Пискунова Н.В., Володина Г.Ф.* Влияние среды на коррозионное и электрохимическое поведение сплавов никель-рений, легированных молибденом, вольфрамом и гафнием // *Электронная обработка материалов*. 1977. № 3–4. С. 33–53.
16. *Шаталов Н.Я., Маршаков И.А.* Электродные потенциалы и коррозия молибдена и вольфрама // *Журнал физической химии*. 1954. № 1. С. 42–50.
17. *Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я.* Молибден и вольфрам. М., 1968.
18. *Коровин Ю.М., Улановский И.Б.* Некоторые коррозионные характеристики рения, молибдена, вольфрама, ниобия и их сплавов в морской воде // *Защита металлов*. 1974. 10, № 2. С. 164–170.
19. *Бялобжеский А.В., Владимиров В.Б.* Закономерности коррозии сплавов молибдена и вольфрама с рением в растворе хлористого натрия // *Рений в новой технике*. Ч.2. М., 1970. С. 147–150.
20. *Туфанов Д.Г.* Коррозионная стойкость нержавеющей сталей и чистых металлов. М., 1973.
21. *Брегман Дж.* Ингибиторы коррозии. М.; Л., 1966.
22. *Паршутин В.В., Шолтоян Н.С.* Ингибирование коррозии сталей в растворах для электрохимической размерной обработки металлов. I. Простые и низколегированные стали. Выбор промысловых растворов // *Электронная обработка материалов*. 2000. № 1. С. 40–54.
23. *Паршутин В.В., Шолтоян Н.С.* Коррозия сталей в модельных средах, природных и технологических водах // Там же. 1988. № 5–6. С. 32–52.
24. *Паршутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П., Володина Г.Ф.* Ингибирование бороглюконатом кальция коррозии углеродистой стали Ст.3 в воде. I. Коррозия в условиях естественной аэрации и принудительной конвекции // Там же. 1999. № 5. С. 42–56.
25. *Паршутин В.В., Ревенко В.Г., Шкурпело А.И., Пасинковский Е.А.* Повышение коррозионной стойкости гальванических покрытий на основе железа // Там же. 2003. № 5. С. 27–37.
26. *Keddatt M., Takenouti H., Yu N.* New data on the kinetics of passive nickel from low frequency impedance measurements // *Corros. Sci.* 1987. 27, № 1. P. 107–110.
27. *Паршутин В.В., Богдашкина Н.Л., Чернова Г.П.* Влияние среды на коррозионное и электрохимическое поведение никеля // *Защита металлов*. 2007. № 1. С. 64–70.
28. *Schrebler R.S., Gomez C.H., Gardiazabal J.I.* Potentiodynamic behavior of α -Brass in 1M Na₂SO₄ solution // *Corrosion (USA)*. 1987. 43. P. 243–247.
29. *Abb El Rehim S.S., Abd El Wahaab S.M., Abdel Maquid E.A.* Electrochemical behavior of nickel anode in H₂SO₄ solutions and the effect of halide ions // *Werkst. und korros.* 1986. 37, № 10. P. 550–555.
30. *Zakroczymski T., Fan Ch.-J., Szklarska-Smialowska.* Kinetics and Mechanism of passive film formation on iron in 0,05M NaOH // *J. Electrochem. Soc.* 1985. 132. № 12. P. 2862–2867.

Поступила 11.06.08

Summary

The electrochemical and corrosion properties of BHM-3-2, ВНЖ-95 alloys and their components has been studied. The chemical and phase composition of passive layers using x-Ray diffraction (method θ -2 θ) and layers grazing incidence geometry as well as termogravimetric method has been tested. Anodic treatment influence on surface morphology has been determined. The composition and solution concentration influence on dissolution rate under the drilling operation has been determined.
