

УДК 620.143

ХАРАКТЕР СЕЛЕКТИВНОГО АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СПЛАВА

© 2019 г. Э. А. Карфидов^{a, b}, Е. В. Никитина^{a, b, *}, Н. А. Казаковцева^a, Л. М. Бабушкина^b^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^bУральский Федеральный Университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: neekeetina@mail.ru

Поступила в редакцию 12.02.2019 г.

После доработки 25.05.2019 г.

Принята к публикации 08.06.2019 г.

Изучено коррозионно-электрохимическое поведение сплавов на основе меди (Л63, мельхиор, монель и Cu–Al) в высокотемпературных солевых электролитах различного состава в гальваностатическом режиме. Наиболее перспективным сплавом на основе меди для получения нанопористых и мезопористых материалов в солевых расплавах является латунь Л63; наименьшим средним размером пор обладали образцы из латуни Л63 в экспериментах с хлоридным расплавом; в гальваностатическом режиме размер пор составил – 1.1 мкм (при заданных условиях – 200 А/м², 500°С); результаты циклической вольтамперометрии можно применить для прогнозирования характера электрохимической деструкции и анализа стадий сопряженных анодных процессов. Было установлено влияние природы второго компонента сплава на характер электрохимической деструкции и формирование развитого поверхностного слоя исследуемых сплавов.

Ключевые слова: сплавы меди, электрохимическая деструкция, хлоридный расплав, коррозия, температура, морфология поверхности.

DOI: 10.1134/S0235010619060057

ВВЕДЕНИЕ

Итогом селективного растворения сплава является образование поверхностного слоя с модифицированным составом. В процессе анодного растворения изменяются как рельеф поверхности твердого электрода, так и соотношение компонентов сплава, происходит электрохимическая деструкция исходного материала или “электрокоррозия”.

Исследования закономерностей селективного растворения важны как для коррозиологии и для исследования кинетики электрохимических процессов в целом [1–3], так и для электрохимического материаловедения и получения структурированных материалов, поскольку необходим учет реальной неоднородности твердых металлических поверхностей.

При анодном растворении сплава меди с более электроотрицательным компонентом, таким, как цинк или алюминий, в расплавленных солевых электролитах в хлоридных расплавах, сплав растворяется в активном состоянии при относительно невысоком перенапряжении анодной реакции растворения металла. В условиях анодного растворения двухфазного сплава чаще всего наблюдается структурно-избирательное растворение.

Анодное растворение может проводиться как в гальваностатическом, так и в потенциостатическом режиме. Достоинство гальваностатического метода с технологической точки зрения в том, что всегда можно по величине пропущенного количества электричества оценить выходы по току для парциальных реакций перехода в расплав (растворения) компонентов сплава.

Таблица 1

Состав исходных сплавов

Содержание элемента, мас. %						
сплав	Cu	Zn	Al	Ni	O	примеси
50Cu–50Al	47.29		47.39		3.13	2.19
Л63	61.77	36.41			1.72	0.10
Мельхиор	65.82			28.31	2.69	3.18
Монель	32.71			63.88	2.50	0.91

Все известные схемы селективного растворения в низкотемпературных электролитах [4–13] используют механизм диффузии в сплаве. Теория Пикеринга–Вагнера [14] основывается на механизме объемной диффузии в твердом растворе замещения металлов. Вакансии, образующиеся при ионизации атомов цинка, заполняются атомами меди. Математическая модель низкотемпературного селективного растворения по механизму объемной диффузии, которая учитывает уменьшение массы анода и предполагает знание величин парциальных коэффициентов диффузии компонентов сплава при температуре процесса, изложена в [15]. Высокотемпературное селективное растворение в основном исследуется на эмпирическом уровне, и в настоящее время еще не создан его приемлемый механизм. Как будут меняться коэффициенты диффузии при увеличении температуры более чем на порядок, хотя материал по-прежнему будет находиться в том же агрегатном состоянии – вопрос остается открытым. Кроме того, существенное значение для состава поверхностного слоя при температуре эксплуатации солевых расплавов могут иметь такие процессы, как образование твердых продуктов солевой пассивации или газообразных продуктов возгона.

Исследовано влияние состава исследуемого сплава (количество электроотрицательного компонента в сплаве, а также его природа) на структуру поверхности конечного анодного продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов были выбраны следующие сплавы – медно-алюминиевый сплав 50Cu–50Al (мас. %); промышленные сплавы: латунь Л63 (63Cu–37Zn, мас. %), мельхиор М65 (65Cu–35Zn, мас. %), монель М35 (35Cu–65Zn, мас. %). Сплав Cu–Al был получен на кафедре литейного производства и упрочняющих технологий Уральского Федерального Университета им. Б.Н. Ельцина. Была проведена аттестация всех изучаемых образцов методом рентгеноспектральной микроскопии (рис. 1).

В табл. 1 приведены данные на основе рентгенофазовой микроскопии. По этим данным можно судить о том, что исходные образцы соответствуют исходным заявленным составам сплавов.

Исходные образцы не имеют развитой поверхностной структуры. В дальнейшем они использовались в качестве рабочих электродов при анодном селективном растворении в расплавах хлоридов щелочных металлов различного состава.

Эксперименты выполнены в высокотемпературной электрохимической ячейке при температуре 500°C, в атмосфере очищенного аргона. В качестве высокотемпературного электролита использовали смеси хлоридов в их эвтектическом состоянии в соответствии с фазовой диаграммой. Хлоридным расплавом, имеющим температуру плавления 280°C, служила тройная эвтектика солей 54.4CsCl–15.3KCl–45.3LiCl мас. %.

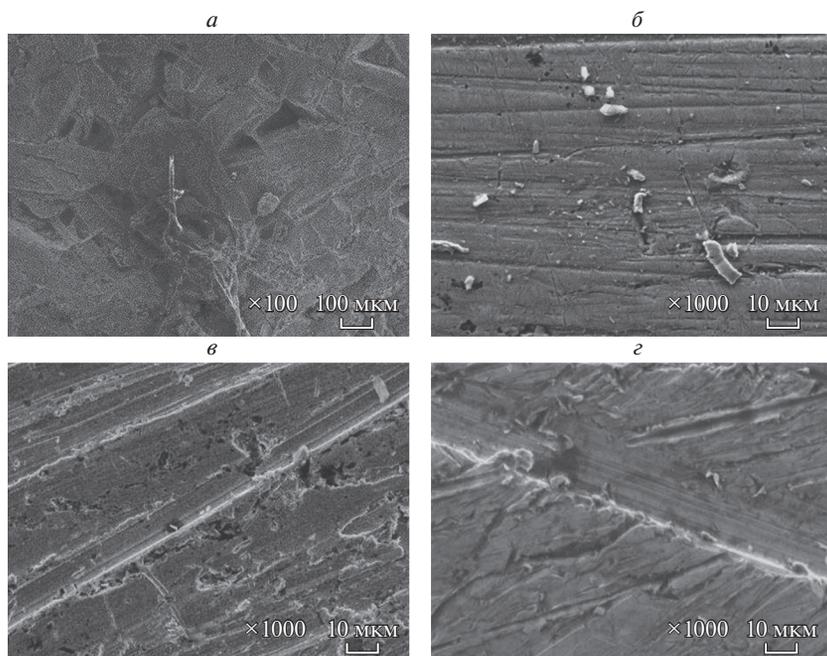


Рис. 1. Микрофотография поверхности исходных образцов: а) сплав 50Cu–50Al (мас. %); б) латунь Л63; в) мельхиор; г) монель.

Смеси солей готовили сплавлением расчетных количеств солей марки "х. ч", предварительно переплавленных на воздухе, а затем подвергнутых трехкратной зонной плавке в токе сухого очищенного аргона. Затем проводили сушку солей при температуре 200°C в атмосфере аргона (чистотой 99.9%), на протяжении 4-х ч, для удаления адсорбированной влаги при размоле и смешивании солей. Хранили соли в герметичном вакуумном эксикаторе во избежание поглощения влаги ввиду сильной гигроскопичности солей лития.

Образцы сплавов предварительно обрабатывали мелкодисперсной шлифовальной бумагой, обезжировали и сушили спиртово-ацетоновой смесью. Массу исследуемых образцов измеряли на аналитических весах до и после эксперимента.

Циклические вольтамперные зависимости были сняты на приборе AutoLab PGSTAT-30 со скоростью развертки 10 и 15 мВ/с.

После эксперимента образцы отмывали от остатка хлоридных солей раствором 0.05 М соляной кислоты. Поверхность образцов исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа "JSM-5900 LV" (Jeol, Япония) и с помощью рентгенофазового анализа проводимого на дифрактометре "Rigaku D/MAX-2200VL/PC".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Циклическая вольтамперометрия. Перед снятием циклической вольтамперной зависимости фиксировали значение потенциала разомкнутой цепи (после погружения электродов в расплав и выдержки 30 мин для установления равновесия в системе. Измерения проводились относительно хлорид-серебряного электрода сравнения (табл. 2).

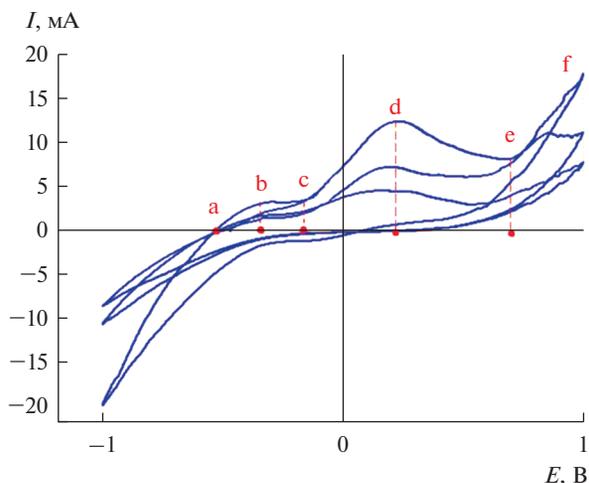


Рис. 2. Циклическая вольтамперная зависимость для образцов из латуни Л63 в хлоридном расплаве при 500°C со скоростью развертки 15 мВ/с, три цикла.

Наиболее электроотрицательный потенциал имеет медно-алюминиевый сплав, что является предпосылкой к наиболее активному протеканию анодного растворения электроотрицательного компонента (Al) из сплава.

Для определения характера процессов, протекающих при анодной поляризации, были сняты циклические вольтамперные зависимости для медно-цинкового, медно-алюминиевого и медно-никелевого сплавов в хлоридном расплаве при 500°C. Следует отметить, что наиболее информативным является первый цикл, а также то, что скорость развертки не влияет на характер вольтамперной зависимости из-за необратимости процесса анодного растворения (рис. 2).

Кроме того, пассивности при малых перенапряжениях в выбранных солевых электролитах не наблюдается.

По данным циклических вольтамперных кривых определяются стадии анодного процесса в зависимости от перенапряжения. Например, для образца латуни Л63 (рис. 2) можно выделить следующие процессы, которым соответствуют участки на графике:

- 1) селективное вытравливание электроотрицательного компонента сплава (a–b);
- 2) перестройка поверхности (b–c);
- 3) выделение цинка из очагов коррозии (c–d);

Таблица 2

Потенциалы разомкнутой цепи (потенциалы коррозии) для исследуемых сплавов

Сплав	Потенциал разомкнутой цепи, В Относительно хлорсеребряного электрода сравнения
50Cu–50Al	–1.43
Л63	–0.58
Мельхиор	–0.91
Монель	–0.83

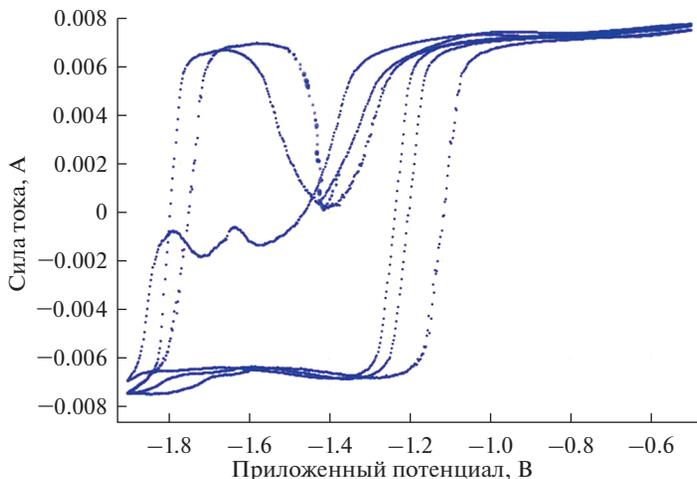


Рис. 3. Циклическая вольтамперная зависимость для образца из сплава Cu–Al в хлоридном расплаве при 500°C со скоростью развертки 10 мВ/с.

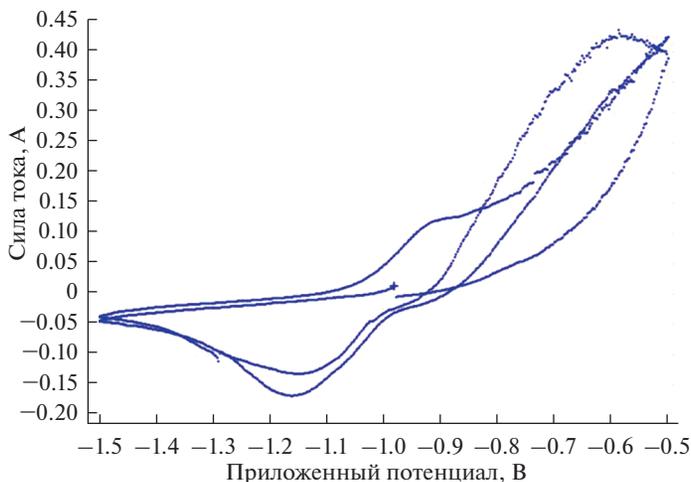


Рис. 4. Циклическая вольтамперная зависимость для образца из сплава М65 в хлоридном расплаве при 500°C со скоростью развертки 10 мВ/с.

4) пассивация (d–e);

5) совместное выделение металлов (e–f).

Подобное протекания процессов при растворении подтверждается данными полученными в потенциостатическом режиме анодного растворения при различных фиксированных потенциалах в области a–b (+0.1 В); b–c (+0.2 В) c–d (+0.5 В); Медно-алюминиевый сплав проявляет отчетливую склонность к пассивации в хлоридном расплаве уже при малых перенапряжениях, как показано на рис. 3.

На рис. 4, 5 приведены циклические вольтамперные зависимости для сплавов моль (М35) и мельхиор (М65) в хлоридном расплаве.

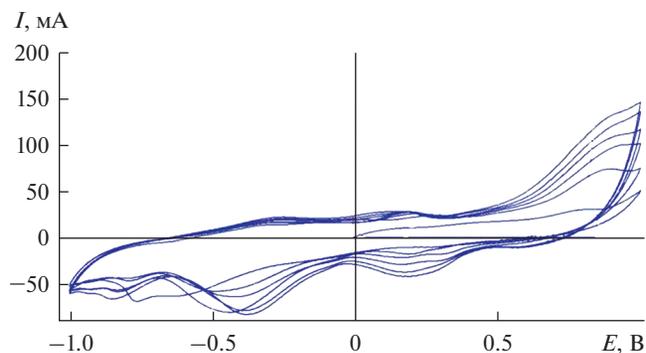


Рис. 5. Циклическая вольтамперная зависимость для образца из сплава М35 в хлоридном расплаве при 500°С со скоростью развертки 10 мВ/с (6 циклов).



Рис. 6. Расплав, извлеченный из ячейки после циклической вольтамперометрии медно-алюминиевого сплава.

Наиболее интересные результаты демонстрировал именно медно-алюминиевый сплав, при селективном растворении которого в хлоридах уже при небольшом перенапряжении начинает вспениваться расплав на границе сплав–расплав (рис. 6).

Подобное поведение можно объяснить тем, что выделяющийся электроотрицательный компонент (Al) в результате анодного растворения переходит в ионное состояние Al^{3+} и образует соединение с ионами расплава – AlCl_3 . Хлорид алюминия имеет температуру кипения 183°С. Переход AlCl_3 (возможно в виде димера Al_2Cl_6) в газовую фазу приводит к вспениванию на границе раздела фаз, тем самым затрудняя доступ электролита к поверхности, что в свою очередь вызывает пассивность анода.

Латунь Л63 в хлоридном расплаве является наиболее перспективным материалом для изучения анодного селективного растворения в связи с отсутствием пассивации при малых напряжениях. Для этого материала характерна высокая скорость растворения и возможность поддерживать тот или иной желаемый процесс, обуславливающий формирование требуемой морфологии поверхности приложением заданного перенапряжения. Несмотря

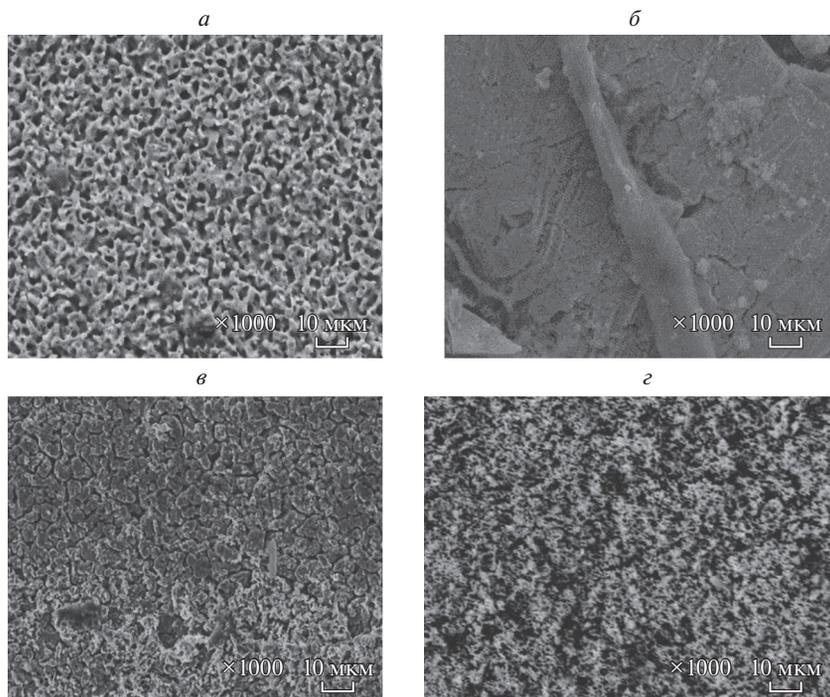


Рис. 7. Микрофотография поверхности образцов медных сплавов после анодного селективного растворения в расплаве CsCl–KCl–LiCl: а) Л63; б) Cu–Al; в) монель М35; г) мельхиор М65.

на меньшую разность потенциалов, геометрическая плотность тока (показатель интенсивности анодного растворения) значительно выше на латуни, чем на других сплавах.

На рис. 7 изображена поверхность образцов различных медных сплавов после селективного растворения, проводимого при геометрической плотности тока 200 A/m^2 и температуре 500°C в расплаве хлоридов щелочных металлов.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа показывают, что на формирование морфологии поверхности значительное влияние оказывает природа и количество второго компонента сплава, а также выбор состава высокотемпературного электролита.

Для медно-цинкового сплава Л63 в хлоридных расплавах с увеличением содержания электроотрицательного компонента (цинк), степень развития поверхности уменьшается.

Для медно-никелевых сплавов М65 и М35 характерно формирование развитого слоя никеля и обеднение по меди в хлоридном расплаве. Объясняется это тем, что несмотря на то, что в низкотемпературных растворах никель электроотрицательнее меди, в хлоридном расплаве потенциал для окисления металлической меди до ближайшей степени окисления примерно на 0.1 В отрицательнее, чем для никеля [16], и данная разность потенциалов увеличивается с повышением температуры процесса. Выделение ионов Cu^+ является отличительной способностью расплавов, что в свою очередь позволяет получать развитую поверхность никеля, обедненную по меди, что является невозможным для традиционных низкотемпературных электролитов анодного селективного растворения на водной основе. Феномен солевой пассивации в хлоридных расплавах требует тщательного дополнительного изучения.

В данном случае увеличение содержания никеля в сплаве так же, как и в случае с латунями, приводит к формированию более развитой поверхности в хлоридном расплаве.

Медно-алюминиевый сплав по своим термодинамическим свойствам мог бы явиться самым перспективным объектом для анодного растворения с формированием высокопористой поверхности. Однако, как описано выше, в хлоридном расплаве данный образец пассивируется уже при малых перенапряжениях, и в гальваностатическом режиме, где приложенные плотности тока значительно выше, морфология поверхности почти не изменяется в течение процесса селективного растворения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Было изучено поведение сплавов на основе меди (Л63, мельхиор, монель и Cu–Al) в высокотемпературных солевых электролитах различного состава в гальваностатическом режиме.

2. Наиболее перспективным сплавом на основе меди для получения нанопористых и мезопористых материалов в солевых расплавах является латунь Л63.

3. Наименьшим средним размером пор обладали образцы из латуни Л63 в экспериментах с хлоридным расплавом в гальваностатическом режиме. Размер пор составил – 1.1 мкм (при заданных условиях – 200 А/м², 500°С).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований № 17-03-00715 А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колотыркин Я. М. Питтинговая коррозия металлов // Защита металлов. 1975. **11**. № 6. С. 675–686.
2. Колотыркин Я. М. Механизм анодного растворения гомогенных и гетерогенных металлических материалов // Защита металлов. 1983. **19**. № 5. С. 675–685.
3. Колотыркин Я. М. О механизме взаимного влияния компонентов металлических сплавов на кинетику их анодного растворения в растворах электролитов // Электрохимия. 1992. **28**. № 6. С. 939–943.
4. Trong On D., Desplantier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials // Applied Catalysis A: General. 2003. **253**. P. 545–602.
5. Bryce C. Tappan, Stephen A. Steiner III, Erik P. Luther. Nanoporous metal foams // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. **49**. P. 4544–4565.
6. Jintao Zhang, Chang Ming Li. Nanoporous metal: fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy system // Chem. Soc. Rev. 2012. **41**. P. 7016–7031.
7. Zhang Q., Zhang Z. On the electrochemical dealloying of Al-based alloys in a NaCl aqueous solution // J. Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. **12**. P. 1453–1472.
8. M. Nakamada, M. Mabuchi. Preparation of nanoporous Ni and Ni–Cu by dealloying of rolled Ni–Mn and Ni–Cu–Mn alloys // J. Alloys and Compounds. 2009. **485**. № 1–2. P. 583–585.
9. Wang Y., Xu J., Wu Bo. Electrochemical dealloying of Al₂(Au, X) (X = Pt, Pd, PtPd, Ni, Co and NiCo) alloys in NaCl aqueous solution // J. Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. **15**. P. 5499–5509.
10. Хоботова Э. Б., Егорова Л. М. Закономерности электрохимического растворения сплава Л-62 в хлоридных растворах // Электронная обработка материалов. 2014. **50**. № 1. P. 39–44.
11. Зунг Ч. Ф., Тутукина Н. М., Маршаков И. К. Склонность латуней к обесцинкованию в хлоридных средах // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. **11**. № 4. С. 349–353.
12. Банных О. А., Будберг П. Б., Алисова С. П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Металлургия, 1986.

13. Du P., Li J., Zhao Y., Dai Y., Yang Zh., Tian Y. Corrosion characteristics of Al alloy/galvanized-steel couple in NaCl solution // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018. **13**. P. 11164–11179.
14. Pickering H. W., Wagner C. J. Electrolytic dissolution of binary alloys containing a noble // *J. Electrochem. Soc.* 1967. **114**. № 7. P. 698–706.
15. Андреев Ю. Я. Описание диффузии в бинарном сплаве при его массообмене с внешней средой // *Доклады АН СССР*. 1984. **278**. № 5. С. 1153–1155.
16. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.

Character of Selective Anodic Solution. Influence of Alloy Composition

E. A. Karfidov^{1, 2}, E. V. Nikitina^{1, 2}, N. A. Kazakovtseva¹, L. M. Babushkina²

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University named B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

The corrosion-electrochemical behavior of copper-based alloys (L63, Cu–Ni–Zn alloy, monel and Cu–Al) in high-temperature salt electrolytes of various compositions in the galvanostatic mode was studied. The most promising copper-based alloy for producing nanoporous and mesoporous materials in salt melts is brass L63; the smallest average pore size had samples of brass L63 in experiments with chloride melt; in the galvanostatic mode, the pore size was 500 nm (under specified conditions 200 A/m², 350°C); The results of cyclic voltammetry can be used to predict the nature of electrochemical destruction and analysis of the stages of conjugate anode processes. It was found that the nature of the second component of the alloy affects the nature of electrochemical destruction and the formation of a developed surface layer of the studied alloys.

Keywords: copper alloys, electrochemical destruction, chloride melt, corrosion, temperature, surface morphology

REFERENCES

1. Kolotyркин Ya. M. Pittingovaya korrozija metallov [Pitting corrosion of metals // *Protection of metals*] // *Zashchita metallov*. 1975. **11**. № 6. P. 675–686. (in Russian).
2. Kolotyркин Ya. M. Mekhanizm anodnogo rastvoreniya gomogennykh i geterogennykh metallicheskikh materialov [The mechanism of anodic dissolution of homogeneous and heterogeneous metallic materials] // *Zashchita metallov*. 1983. **19**. № 5. P. 675–685. (in Russian).
3. Kolotyркин Ya. M. O mekhanizme vzaimnogo vliyaniya komponentov metallicheskikh spлавov na kinetiku ikh anodnogo rastvoreniya v rastvorakh elektrolitov [On the mechanism of the mutual influence of the components of metal alloys on the kinetics of their anodic dissolution in electrolyte solutions] // *Elektrokhimiya*. 1992. **28**. № 6. P. 939–943. (in Russian).
4. Trong On D., Desplandier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials // *Applied Catalysis A: General*. 2003. **253**. P. 545–602.
5. Bryce C. Tappan, Stephen A. Steiner III, Erik P. Luther. Nanoporous metal foams // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. **49**. P. 4544–4565.
6. Jintao Zhang, Chang Ming Li. Nanoporous metal: fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy system // *Chem. Soc. Rev.* 2012. **41**. P. 7016–7031.
7. Zhang Q., Zhang Z. On the electrochemical dealloying of Al-based alloys in a NaCl aqueous solution // *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. **12**. P. 1453–1472.
8. Hakamada M., Mabuchi M. Preparation of nanoporous Ni and Ni–Cu by dealloying of rolled Ni–Mn and Ni–Cu–Mn alloys // *J. Alloys and Compounds*. 2009. **485**. № 1–2. P. 583–585.
9. Wang Y., Xu J., Wu Bo. Electrochemical dealloying of Al₂(Au, X) (X = Pt, Pd, PtPd, Ni, Co and NiCo) alloys in NaCl aqueous solution. // *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. **15**. P. 5499–5509.

10. Khabotova E.B., Yegorova L.M. Zakonomernosti elektrokhimicheskogo rastvoreniya splava L-62 v khlordnykh rastvorakh [Patterns of electrochemical dissolution of the L-62 alloy in chloride solutions] // Elektronnaya obrabotka materialov. 2014. **50**. № 1. P. 39–44. (in Russian).

11. Zung Ch.F., Tutukina N.M., Marshakov I.K. Sklonnost' latuney k obestsinkovaniyu v khlordnykh sredakh [The tendency of brass to dezincification in chloride environments] // Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy. 2009. **11**. № 4. P. 349–353. (in Russian).

12. Bannykh O.A., Budberg P.B., Alisova S.P. et al. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh i mnogokomponentnykh sistem na osnove zheleza [State diagrams of binary and multicomponent systems based on iron]. Metallurgiya, 1986. (in Russian).

13. Du P., Li J., Zhao Y., Dai Y., Yang Zh., Tian Y. Corrosion characteristics of Al alloy/galvanized-steel couple in NaCl solution // Int. J. Electrochem. Sci. 2018. **13**. P. 11164–11179.

14. Pickering H.W., Wagner C.J. Electrolytic dissolution of binary alloys containing a noble // J. Electrochem. Soc. 1967. **114**. № 7. P. 698–706.

15. Andreyev Yu.Ya. Opisaniye diffuzii v binarnom splave pri yego massoobmene s vneshney sredoy [Description of diffusion in a binary alloy during its mass transfer with the external environment] // Doklady AN SSSR. 1984. **278**. № 5. P. 1153–1155. (in Russian).

16. Smirnov M.V. Elektrodnye potentsialy v rasplavlennykh khlordakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. (in Russian).