

Академик АН УССР И. Н. ФРАНЦЕВИЧ, Л. Н. ЯГУПОЛЬСКАЯ,
В. А. ЛАВРЕНКО, О. К. ТЕОДОРОВИЧ, Г. Н. БРАТЕРСКАЯ

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПСЕВДОСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni — Ag И ПРИНЦИП НЕЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Среди многочисленных материалов на основе никеля псевдосплавы занимают особое место. Они представляют собой системы с почти полным расслоением металлов в жидком и твердом состояниях (¹). В отличие от литых сплавов, псевдосплавы могут быть получены только методами порошковой металлургии. Материалы на основе никеля и серебра являются типичными представителями псевдосплавов. Принципиальная схема изготовления этих псевдосплавов заключается в следующем. Смесь исходных порошков (размер частиц от 30 до 50 мк) в заданной пропорции прессуют и спекают в водороде при температуре 700–750°С. После этого заготовки подвергают экструзии, с последующим волочением и промежуточными отжигами. Благодаря высокой пластичности никеля и серебра получают компактный, беспористый материал в виде прутков или проволоки любого диаметра, из которых путем штамповки получают изделия различной формы (например, электрические контакты). В табл. 1 приведены некоторые характеристики псевдосплава с содержанием никеля 30% и серебра 70%. Следует отметить, что псевдосплавы Ni—Ag имеют несколько более сложное строение, чем обычная механическая смесь порошков. В частности, фаза на основе серебра содержит до 1,5% Ni, а фаза на основе никеля — до 3,65% Ag.

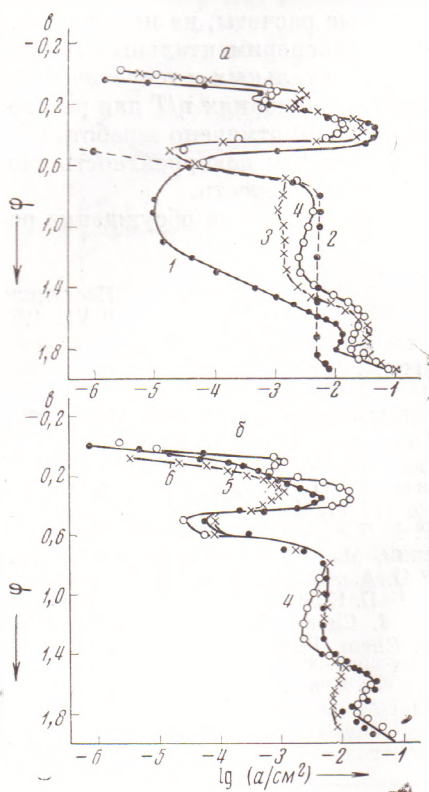


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые в 1 N H₂SO₄ при 25°С. а: 1 — Ni; 2 — Ag, 3 — СН-70, 4 — СН-50; б: 4 — СН-50, 5 — СН-30, 6 — СН-15

лом в 1N H₂SO₄, то для изучения этой системы была выбрана указанная среда. Объектом исследований была проволока диаметром 1 мм из псевдосплавов Ni—Ag с содержанием никеля 70 (СН-70), 50 (СН-50), 30 (СН-30) и 15 (СН-15) вес.%, а также из чистых никеля и серебра, полученная по той же технологии, что и псевдосплавы.

Электрохимические свойства псевдосплавов не исследованы. Представляло интерес выяснить влияние серебра на пассивационные характеристики никеля и поведение материала в условиях воздействия агрессивной среды. Поскольку никель является хорошо пассивирующимся метал-

лом в 1N H₂SO₄, то для изучения этой системы была выбрана указанная среда. Объектом исследований была проволока диаметром 1 мм из псевдосплавов Ni—Ag с содержанием никеля 70 (СН-70), 50 (СН-50), 30 (СН-30) и 15 (СН-15) вес.%, а также из чистых никеля и серебра, полученная по той же технологии, что и псевдосплавы.

Электрохимические свойства определяли по методике, описанной в (2). Полученные анодные кривые $\varphi(\lg i)$ приведены на рис. 1. Кривая никеля имеет точно такой же характер, как и кривая для отожженного никеля высокой чистоты (2), кривая серебра является типичной кривой для пассивирующихся металлов. Псевдосплав СН-70 в области потенциалов от $\varphi_{\text{корр}}$ до +0,5 в ведет себя подобно чистому никелю. При более положительных потенциалах псевдосплав не сохраняет пассивное состояние, а приобретает свойства растворяющегося серебра. Отличие со-

Таблица 1

| Состав, вес. % | Плотность, г/см ³ | Твердость, кг/мм ² | Электропроводность, ом·мм ² /м | Удлинение, % | Предел прочности, кг/мм ² |
|------------------|------------------------------|-------------------------------|---|--------------|--------------------------------------|
| Ni, 30 Ag, 70 | 9,95 | 80—130 | 0,022 | 28—30 | 30—55 |

Таблица 2

| Сплав | Скорость растворения | | | |
|-------|--|--------------|---|--------------|
| | $\varphi = 0,29 \text{ в (а/см}^2) \cdot 10^2$ | | $\varphi = 1,2 \text{ в (а/см}^2) \cdot 10^3$ | |
| | найденная | рассчитанная | найденная | рассчитанная |
| Ni | 1,86 | — | — | — |
| CH-70 | — | 1,96 | — | 5,4 |
| CH-50 | — | 1,66 | — | 5,0 |
| CH-30 | — | 0,58 | — | 4,8 |
| CH-15 | — | 0,53 | — | 5,0 |
| Ag | — | — | 5,0 | — |

стоит лишь в том, что скорость растворения материала ниже, чем скорость растворения серебра. При увеличении содержания серебра в псевдосплаве до 50% также наблюдается зависимость, подобная кривой для Ni в области φ до 0,5 в. Для обоих материалов характерны несколько большие, чем у никеля, скорости растворения в области активного состояния поверхности и смещение первого максимума тока. Дальнейшее увеличение содержания серебра приводит к исчезновению первого максимума тока и к уменьшению критического тока пассивации при сохранении критического потенциала на одном уровне. Скорости растворения псевдосплавов в области φ более положительных чем 0,5 в, мало отличаются друг от друга.

Эти данные показывают, что исследуемые псевдосплавы в области потенциалов от $\varphi_{\text{корр}}$ до 0,5 в ведут себя аналогично никелю, а при более положительных значениях φ — как серебро. Это хорошо подтверждается данными металлографического анализа. Шлифы сплава СН-50 (поперек направления прокатки) были выдержаны 5 мин. в 1 N H₂SO₄ при $\varphi=0,32$ или $\varphi=0,80$ в. Оказалось, что в первом случае (рис. 2а) растворению подвергаются только зерна никеля, во втором — зерна серебра (рис. 2б). Идентификация зерен была проведена измерением микротвердости на приборе ПМТ-3. Указанное поведение сплавов подтверждается также расчетом скоростей реакции, проведенным исходя из предположения, что наблюдаемая скорость растворения для сплавов при $\varphi=0,29$ определяется только Ni, а при $\varphi=1,2$ в — только Ag. Если учесть соотношение компонентов в сплаве, их удельный объем и удельную поверхность, то полученные скорости растворения, рассчитанные на 100% поверхности Ni или соответственно Ag имеют значения, приведенные в табл. 2.

Расчеты подтверждают, что коррозия сплавов с 70 и 50% Ni в области активного состояния поверхности псевдосплава определяется только растворением никеля. Однако с уменьшением количества Ni в псевдосплаве,

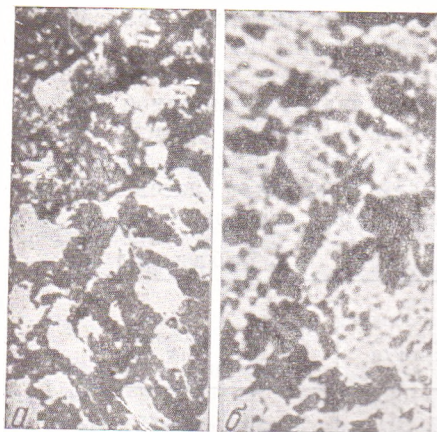


Рис. 2. Микроструктура псевдосплава СН-50, выдержанного 5 мин. в 1N H_2SO_4 при $\varphi=0,32$ в (а) и при $\varphi=0,80$ в (б). 320 \times

процесс пассивации этих материалов облегчается, уменьшается скорость растворения никеля и изменяется кинетика процессов — на поляризационной кривой исчезает первый максимум тока. Такое поведение сплава можно объяснить тем, что в присутствии большого количества серебра, покрытого при этих потенциалах окисным слоем, зерна никеля облегченно пассивируются. Это происходит за счет возникновения слоев с меньшим содержанием кислорода, чем это требуется для пассивации отожженного металла. Кроме того, образованию пассивирующего слоя на никеле будет способствовать также серебро, содержащееся в нем в виде твердого раствора. Скорости процесса при $\varphi=1,2$ в (табл. 2) показывают, что в

этих условиях зерна никеля еще находятся в пассивном состоянии. Скорость растворения псевдосплава, независимо от содержания в нем Ni, определяется только растворением серебра.

Полученные данные могут быть объяснены на основании принципа независимости электрохимических реакций, впервые использованного А. Н. Фрумкин при истолковании кинетики разложения амальгам щелочных металлов и Я. М. Колотырским — при исследовании анодного растворения металлов⁽³⁾. Псевдосплав как объект оказался почти «идеальным» для подтверждения этого принципа. Действительно, растворение никеля и серебра происходит независимо друг от друга. В определенном интервале потенциалов каждая реакция происходит в соответствии со своим кинетическим уравнением, независимо от скорости другой реакции. При заданном потенциале скорость каждой реакции имеет определенное значение, которое не зависит от прохождения другого процесса. Отклонение наблюдается только в случае сложных конкурирующих процессов растворения и пассивации. Это имеет место, когда процесс растворения никеля в псевдосплавах с высоким содержанием серебра значительно замедляется облегченным процессом формирования пассивирующего слоя.

Проведенное исследование позволяет заключить, что материалы типа псевдосплавов могут быть использованы не только с учетом пластических, электрических и других свойств, но также с учетом коррозионных свойств компонентов, входящих в их состав. Если известны условия работы псевдосплава и коррозионная стойкость его компонентов, то можно ожидать, что псевдосплав сохранит высокую коррозионную стойкость его составляющих.

Псевдосплавы являются «идеальными» объектами, на которых реализуется принцип независимости электрохимических реакций.

Институт проблем материаловедения
Академии наук УССР
Киев

Поступило
8 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Хансен, К. Андерко, Структура двойных сплавов, М., 1962.
- ² Б. А. Мовчан, Л. Н. Ягуловская, Защита металлов, 5, 511 (1969).
- ³ А. Frumkin, Zs. Phys. Chem., A160, 116 (1932); Я. М. Колотырскин, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 15, 346 (1941), А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и др., Кинетика электродных процессов, М., 1952; Л. И. Фрейман, В. А. Макаров, И. Е. Брыксин, Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите, Л., 1972.