УДК 546.82:539.374.6:544.65

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВА Zr-1 % Nb НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

П.В. Божко, А.В. Коршунов, Г.П. Грабовецкая*, Е.Н. Степанова

Томский политехнический университет *Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск E-mail: korshunov@tpu.ru

С использованием метода циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение сплава Zr-1 % Nb с крупнозернистой (d=6 мкм) и субмикрокристаллической структурой (d≈0,6 и 0,15 мкм), полученной в условиях интенсивной пластической деформации, в растворах H₂SO₄, HCl, NaOH, искусственной морской воде, физиологическом растворе. Показано, что влияние структуры сплава на его электрохимические характеристики в большей степени проявляется в растворах H₂SO₄ вследствие большей скорости перехода материала с субмикрокристаллической структурой в пассивное состояние. На основе термодинамических расчетов равновесных активностей продуктов взаимодействия металл – раствор, а также значений параметров анодного процесса предложено объяснение активирующего влияния ионов Cl⁻ на повышенную скорость анодного окисления Zr по сравнению с Ti.

Ключевые слова:

Цирконий, сплав с ниобием, интенсивная пластическая деформация, крупнозернистая и субмикрокристаллическая структура, водные растворы, электрохимическое поведение.

Key words:

Zirconium-niobium alloy, severe plastic deformation, coarse-grained and submicrocrystalline structure, aqueous solutions, electrochemical behavior.

Введение

Цирконий и его сплавы находят широкое применение в атомной энергетике в связи с малым сечением захвата нейтронов, высокой коррозионной стойкостью и механической прочностью при высоких температурах. Низколегированные сплавы Zr с другими вентильными металлами (Ti,Nb,Ta) являются перспективными материалами для использования в медицине (ортопедия, травматология) [1, 2]. Получение таких материалов с субмикрокристаллической структурой в результате применения интенсивной пластической деформации позволяет улучшить прочностные характеристики сплавов. Вместе с тем, ограниченный объем экспериментальных данных об устойчивости пластически деформированного Zr в агрессивных средах не позволяет прогнозировать динамику изменения их характеристик металла при длительной эксплуатации. В связи с этим исследование влияния структурных характеристик Zr на его устойчивость в растворах является актуальным.

Цирконий при отсутствии внешней поляризации обладает высокой коррозионной устойчивостью в растворах, не содержащих фториды или плавиковую кислоту, вследствие формирования на поверхности металла сплошной защитной оксидной пленки. Из ранних работ известно [3-6], что в растворах H₂SO₄ с массовой долей менее 70 % при температурах t<60 °C скорость коррозии Zr составляет $(5...6) \cdot 10^{-4} \Gamma/(M^2 \cdot \Psi)$, в морской воде — на порядок ниже, в кипящих растворах HCl с концентрацией 5...20 % - 0,001...01 г/(м²·ч). Исследования электрохимического поведения Zr в 0,5 М H₂SO₄ показали [4, 6], что пассивирующий оксидный слой на поверхности металла способствует смещению стационарного потенциала E_{cr} от -(0,2...0,3) В до -(0,17...0,19) В (н.в.э.), при этом плотность тока обмена i_0 принимает значения (5...20)·10⁻⁷ А/см² [6]. Отжиг в воздухе Zr и сплавов приводит к понижению і₀: для сплава Zr-2,5 % Nb, предварительно отожженного при 740 К в воздухе (2 ч), показано [7], что в 70%-м растворе H₂SO₄ коэффициент Тафеля *b*_к принимает значения в среднем 0,14...0,15 В при $E_{cr} = -(0,20...0,26)$ В $(x.с.э.), i_0$ в сравнении с неотожженным материалом понижается до ~2·10⁻⁸ A/см². Из результатов [8] изучения влияния структуры Zr (моно- и поликристаллического) на его электрохимическую активность в растворах H₂SO₄ следует, что параметры электродных процессов изменяются незначительно при изменении структуры металла. Показано, что коэффициенты Тафеля a_{κ} и b_{κ} увеличиваются от 1,22 и 0,149 до 1,82 и 0,321 В, соответственно, при увеличении толщины оксидного слоя на поверхности электрода.

В растворах, содержащих галогенид-ионы, закономерности протекания анодного окисления Zr и его низколегированных сплавов существенно изменяются. При анодной поляризации ($E \approx 0, 16...0, 80$ B, х.с.э.) в Cl⁻-содержащей среде происходит активирование поверхности Zr, сопровождающееся локальным растворением защитного оксидного слоя с образованием питтинга [9]. Потенциал активации Еакт практически не зависит от рН и концентрации Cl-ионов [8], активирующее действие Clсвязывают с миграцией ионов через оксидный слой под действием электрического поля. При $E \ge E_{akt}$ в [9] зафиксировано возрастание скорости выделения водорода (отрицательный разностный эффект), сопровождающееся увеличением выхода по току до 130 % в расчете на Zr(IV). Этот эффект авторы [9] связывают с образованием соединений Zr в низших степенях окисления, хотя аналогичный эффект может быть обусловлен параллельным протеканием химического растворения металла. Необходимо отметить, что в соответствии с данными [10] Zr и Zr–Ti сплавы с содержанием Ti менее 40 мас. % в растворах HCl в присутствии окислителя (HNO₃, FeCl₃) по сравнению с Ti подвержены коррозионному разрушению в большей степени.

Устойчивость Zr и ряда сплавов (Zr–Nb, Zr–Ta) в биологических средах изучена менее подробно, зачастую результаты, полученные с применением различных электрохимических методов [1, 2], не согласуются между собой и приводят к взаимоисключающим выводам.

Из анализа литературных данных следует, что влияние структуры Zr и его низколегированных сплавов на состояние в растворах электролитов изучено недостаточно. В связи с этим целью работы являлось исследование закономерностей протекания электрохимических процессов на электродах из сплава Zr-1 % Nb с крупнозернистой и субмикрокристаллической структурой.

Материалы и методы исследования

В работе использовали технически чистый низколегированный сплав циркония Zr-1 % Nb марки Э110 с крупнозернистой (КЗ) и субмикрокристаллической (СМК) структурой. Для получения образцов с СМК структурой заготовки исходного КЗ образца (прутки Ø20 мм) подвергали пластической деформации при 20 °С путем всестороннего прессования со сменой оси деформации за три цикла с промежуточными отжигами при давлении Р=5·10-3 Па и 550 °С (1 ч), каждый цикл состоял из трех прессований. Суммарная величина деформации образца после обработки составляла ~3. Часть заготовок после всестороннего прессования прокатывали при температуре 20 °С в ручьевых валках квадратного сечения до достижения степени деформации ~80 % по толщине.

Морфологические особенности структуры образцов сплава и элементный состав изучали с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ, Philips SEM 515). Размеры элементов зеренно-субзеренной структуры определяли по микрофотографиям, полученным при помощи просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг (ПЭМ, ЭМ-125К), а также с использованием оптической микроскопии (Olympus GX71). Фазовый состав образцов определяли с использованием метода рентгенофазового (РФА) анализа (дифрактометр Shimadzu XRD 6000, Си_{ка}-излучение).

Электрохимическое поведение сплава исследовали в водных растворах 1...5 М кислот H_2SO_4 , HCl, в физиологическом растворе (0,9 мас. % NaCl) и в искусственной морской воде (NaCl – 27,2; MgCl₂ – 3,8; MgSO₄ – 1,7; K₂SO₄ – 1,3 г/л) при *t*=23 °C с применением метода циклической вольтамперометрии (ЦВА, потенциостат ПИ-50-1) в условиях естественной аэрации. В эксперименте использовали трехэлектродную ячейку с разделенным электродным пространством, рабочим электродом являлся Zr–1 % Nb в виде пластинок с площадью поверхности 1...2 см². Образцы предварительно шлифовали наждачной бумагой с убывающим размером зерна, обезжиривали ацетоном и спиртом, затем промывали в дистиллированной воде. Вспомогательным являлся графитовый электрод, в качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный (х.с.э.), относительно которого в работе приведены значения потенциалов. Для приготовления растворов использовали реагенты квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.» без дополнительной очистки. Определение параметров электродных процессов проводили по методикам [11], для термодинамических расчетов равновесных активностей продуктов взаимодействия в системе «металл-раствор» использовали программу MINTEQ [12].

Результаты и их обсуждение

В результате деформационного воздействия на исходный сплав Zr-1 % Nb с K3 структурой (средний размер зерна 6 мкм) были получены образцы со средними размерами элементов зеренносубзеренной структуры 0,6 мкм после всестороннего прессования (СМК-1) и 0,15 мкм после прессования и дополнительной холодной прокатки (СМК-2) (рис. 1). По данным РФА основной фазой исследуемых образцов является α-Zr с ГПУ решеткой, исходный сплав Zr-1 % Nb содержит следовые количества фазы Nb (Zr), которая не фиксируется в пластически деформированных образцах. Значительная текстурированность исходного КЗ образца в направлении [100] после обработки прессованием и отжига становится менее выраженной. Из результатов ПЭМ следует, что для образца СМК-1 характерна структура с преимущественно большеугловыми границами и разориентированными неравноосными кристаллитами. После прокатки происходит измельчение элементов зеренносубзеренной структуры с увеличением доли большеугловых границ. Анализ рентгеновских спектров поглощения показал, что для образцов с СМК структурой характерно более высокое содержание кислорода и азота в поверхностном слое металла по сравнению с исходным КЗ образцом.

Электрохимические исследования показали, что стационарные потенциалы E_{cr} сплава Zr-1 % Nb с различной структурой в растворах кислот зависят от большого числа факторов (интенсивность механической обработки поверхности образцов, продолжительность нахождения в воздухе и в растворах) и принимают значения в интервале -(0,60...0,45) В, близкие к известным из литературы [4, 6, 8, 9]. На рис. 2. приведены ЦВА сплава Zr-1 % Nb в крупнозернистом и субмикрокристаллическом состоянии в растворах 5 М H₂SO₄, зарегистрированные в интервале потенциалов E=-1,0...1,0 В. В растворах H_2SO_4 сплав находится в пассивном состоянии в широком интервале потенциалов. При повышении концентрации кислоты в интервале 1...5 М происходит существенное увеличение плотности тока катодного процесса на электроде с K3 структурой: при *E*=-1,0 В значение і выделения водорода в 1 М составляет 1,95·10⁻⁴ А/см², в 5 М растворе – 5·10⁻⁴ А/см².



Рис. 1. Микрофотографии тонких фольг образцов сплава Zr-1 % Nb с различной структурой: 1) K3, 2) CMK-1 (на врезке приведена электронограмма)

Анодный процесс окисления образца с K3 структурой в разбавленных растворах в условиях линейной развертки потенциала происходит при более отрицательных $E\approx-0,55$ В, чем в 5 М растворе ($E\approx-0,40$ В). Для образца CMK-2 анодный процесс в 5 М H₂SO₄ протекает при E>-0,5 В. Область потенциалов E>-0,4 В начала окисления электрода с K3 структурой в 5 М растворе, а также значение плотности предельного тока пассивации $i=2,75\cdot10^{-4}$ А/см², которое достигается при E=0,05 В, в отличие от соответствующих значений для электрода CMK-2 (E=-0,13 В, $i=2,8\cdot10^{-4}$ А/см²), свидетельствуют о большей скорости перехода сплава с CMK структурой в пассивное состояние по сравнению с K3 образцом. Необходимо отметить, что присутствие Nb в сплаве практически не влияет на параметры электродных процессов, экспериментальные значения $E_{\rm cr}$ и *і* близки к литературным для Zr без легирующих добавок.

Параметры катодного процесса на Zr-1 %Nb электродах с K3 и CMK структурой, предварительно запассивированных при положительных E, отличается от таковых для электродов с обновленной поверхностью. Электрод с CMK структурой при положительных E пассивируется в большей степени, вследствие чего величины *i* выделения водорода при на электродах с поверхностной пассивирующей оксидной пленкой E=-1,0 В составляют в среднем $2 \cdot 10^{-4}$ A/см², тогда как на электроде с K3 структурой – $6,5 \cdot 10^{-4}$ A/см².



Рис. 2. Циклические вольтамперограммы электродов из сплава Zr−1 % Nb с крупнозернистой (1, 2) и субмикрокрокристаллической CMK-1 (1', 2') структурой в 5 М H₂SO₄ (последовательно зарегистрированные циклы, потенциал начала регистрации E₊=−1,0 B, скорость развертки w=50 мB/c)

Сопоставление параметров электродных процессов, протекающих с участием электродов из сплава Zr-1 % Nb и технически чистого титана [13] показывает, что материал на основе циркония обладает меньшей электрохимической активностью в растворах H₂SO₄ по сравнению с титаном. Для непассивированного КЗ Ті на анодном участке ЦВА наблюдается участок активного растворения в области *E*=-(0,4...0,5) В, тогда как для Zr-1 % Nb сплава при равных условиях обработки поверхности электродов такой участок не фиксируется (рис. 2). Величины предельного тока пассивации для Ті и Zr-1 % Nb, поверхность которых была предварительно обработана механическим способом, составляли в среднем (7...8)·10⁻⁴ и (2,7...3,1)·10⁻⁴ А/см², соответственно.

Для электродов в пассивном состоянии после анодного окисления в условиях ЦВА при E=-1,0...1,0 В предельные анодные токи Ті [13] и Zr-1 % Nb понижаются в среднем до 1,5·10⁻⁴ и 2,5·10⁻⁶ А/см², соответственно. При этом значения плотностей токов выделения водорода при *E*=-1,0 В для K3 Ті и Zr-1 % Nb в 5 М H₂SO₄ составляют в среднем 8·10⁻⁴ и 5·10⁻⁴ А/см². Таким образом, при аналогичных условиях скорость анодного окисления сплава на основе циркония в растворах H₂SO₄, поверхность которого покрыта пассивирующим оксидным слоем, на 2 порядка ниже таковой для электродов из технически чистого Ti, на поверхности которых сформирован пассивирующий слой при аналогичных условиях ЦВА.

Определение параметров катодного и анодного процессов на электродах с K3 и CMK структурой проводили по данным ЦВА (1 М H₂SO₄, *w*=5 мB/c), полученным в узком интервале потенциалов –(0,8...0,2) В во избежание значительного влияния эффекта пассивирования поверхности электродов.

Сопоставление величин плотности токов катодного и анодного процессов показывает, что переход электродов с СМК структурой в пассивное состояние при прочих равных условиях протекает более интенсивно. Электрохимические характеристики образцов СМК-1 и СМК-2 близки.

Таблица 1. Параметры катодного процесса на Zr-1 % Nb электродах с различной структурой в 1 M H₂SO₄

Электрод	<i>Е</i> ст, В	Константы уравнения Тафеля		$i = 10^5 \text{ A}/\text{cm}^2$	
		a _κ	bк	10.10 , A/CM	
K3	-0,46	1,15	0,12	0,13	
CMK-1	-0,57	1,42	0,08	0,10	

Характер изменения тафелевских коэффициентов b_{κ} (табл. 1) позволяет полагать, что для образца с СМК структурой катодный процесс может быть связан с протеканием наводороживания материала электрода. Из поляризационной диаграммы электрода с СМК структурой (рис. 3) также следует изменение соотношения углов наклона катодного и анодного участков по сравнению с КЗ. Определение содержания водорода в сплаве показало, что при равных условиях катодной поляризации (1 М H_2SO_4 , *E*=-1,0 В, τ =15 мин) степень наводороживания сплава с СМК структурой больше, чем КЗ. Коэффициент ак для электродов с СМК структурой превышает таковой для КЗ образца вследствие формирования оксидного слоя большей толщины, приводящего к росту перенапряжения (табл. 1). Значения і для исследуемого сплава на порядок меньше соответствующих значений для Ті [13] и подтверждают вывод о влиянии поверхностного пассивирующего слоя на снижение электрохимической активности циркония в растворах H₂SO₄. Стационарные потенциалы независимо от струк-



Рис. 3. Поляризационные диаграммы Zr⁻¹ % Nb электродов с крупнозернистой (а) и субмикрокристаллической СМК-2 (б) структурой в 1 М H₂SO₄. Участки: 1) катодный; 2) анодный, соответствующий активному состоянию электрода; 3) анодный, соответствующий пассивному состоянию электрода

туры электродов сопоставимы и при регистрации ЦВА без обновления поверхности электродов изменяются незначительно.

Необходимо отметить определенные различия параметров катодного процесса для Zr-1 % Nb и Ti электродов в зависимости от их структуры. Для Ті с СМК структурой, в отличие от КЗ, характерны положительные значения Ест [13], в катодном процессе в среде H₂SO₄ состояние поверхности образцов определяется наличием адсорбированного кислорода. Значения E_{ст} для Zr-1 % Nb электродов с СМК структурой в существенной мере смещены в катодную область (табл. 1). Отсутствие максимума (волны) катодного восстановления кислорода (рис. 2), наблюдаемого для СМК Ті, а также соотношения коэффициентов a_{κ} и b_{κ} позволяет полагать, что для Zr в кислой среде более характерно формирование поверхностной фазы оксида. Для анодных участков вольтамперограмм коэффициенты b_a и a_a практически не зависят от структуры электродов и принимают значения 0,14...0,15 и ~0,37 В, соответственно (для электродов с обновленной поверхностью). При повторной регистрации вольтамперограмм без обновления поверхности электродов значения b_a увеличиваются до 0,26...0,30 В, коэффициенты *a*_a – возрастают более чем на порядок. Характер изменения тафелевских коэффициентов для анодного процесса свидетельствует о существенном увеличении толщины оксидного слоя на поверхности электродов вследствие пассивирования.

В отличие от растворов H₂SO₄, в которых оксидный пассивирующий слой относительно инертен, в растворах, содержащих галогенид-ионы, а также в щелочах, электрохимическое поведение металла изменяется. Из результатов эксперимента следует, что структура сплава Zr-1 % Nb практически не влияет на закономерности протекания анодного и катодного процесса в хлоридных средах (соляной кислоте 1...5 M, искусственной морской воде, физрастворе). На рис. 4 приведены ЦВА Zr-1 % Nb электрода с CMK структурой в физрастворе. Анализ вольтамперограмм показывает, что катодный процесс на поверхности исследуемого электрода для ЦВА, зарегистрированных в широком интервале потенциалов, включает процессы восстановления адсорбированного кислорода и выделения водорода (рис. 4).

Особенностью анодного процесса в хлорид-содержащих средах является относительно узкая область потенциалов, в которой электроды находятся в пассивном состоянии (рис. 1, 4). При E>0,3 B на катодно-анодном участке ЦВА (рис. 4) наблюдается область перепассивации, в которой материал электрода подвергается интенсивному окислению. Многократное повторение циклов приводит смещению Е перепассивации в направлении положительных Е, но при изменении направления развертки потенциалов процесс окисления продолжается вплоть до *E*=0,15...0,17 В. Необходимо отметить, что это значение практически не зависит от концентрации Cl-ионов в растворе и от структуры электродов. Из анализа поляризационной диаграммы следует, что значения Ест при возрастании степени пассивирования смещается от -0,8 до -0,7 В, при этом происходит понижение величин *i*₀ от 5,9·10⁻⁶ до 2,35·10⁻⁶ А/см² (рис. 4). Значения электрохимических параметров процессов на Zr-1 % Nb электродах в искусственной морской воде, а также закономерности их изменения при изменении толщины поверхностной оксидной пленки аналогичны.



Рис. 4. Циклические вольтамперограммы (а) и поляризационная диаграмма (б) Zr−1 % Nb электрода с CMK-1 структурой в физиологическом растворе: 1) и 2) номера последовательно зарегистрированных циклов; 3) катодный участок, 4)анодный участок (активная поверхность), 5) анодный участок (пассивная поверхность) [для (а) E_H=−2,0 B, E_K=1,3 B, w=50 мB/c; для (б) E_H=−1,5 B, E_K=0,0 B, w=5 мB/c]



Рис. 5. Циклические вольтамперограммы Zr−1 % Nb электрода с CMK-1 структурой в растворах: а) 0,1 M NaOH, б) искусственная морская вода (1, 2 – последовательно зарегистрированные циклы, E₄=−1,5 B, w=50 мB/c)

Сопоставление параметров анодного процесса в хлорид-содержащих средах и в растворах щелочей или кислот свидетельствует об их принципиальном различии. Если в растворах H_2SO_4 исследуемый сплав, а также чистый Zr, находятся в пассивном состоянии до высоких положительных значений *E*, то в растворах щелочей переход металла в состояние перепассивации наблюдается при относительно низких $E\approx0,8$ В (рис. 5). В этих условиях защитная функция оксидного слоя нарушается, окисление металла протекает с образованием гидроксокомплексов и при высоких плотностях тока сопровождается выделением кислорода.

Изменение направления развертки потенциала приводит к снижению скорости этих процессов вплоть до *i*→0 в области пассивного состояния. Взаимное расположение анодного и катодного участков ЦВА свидетельствует об их электрохимической обусловленности вследствие соблюдения функции i=f(E) (рис. 5). Для Cl⁻-содержащих растворов характер зависимости i=f(E) при высоких Е существенно изменяется: при изменении направления развертки Е на вольтамперограмме фиксируется петлеобразный участок, для которого характерно увеличение анодного тока при изменении потенциала в катодном направлении. Наблюдаемое отличие поведения циркония в растворах хлоридов свидетельствует о возможном параллельном протекании химического процесса наряду с электрохимическим при высоких Е.

Состояние поверхности электродов в области потенциалов перепассивации в растворах галогенидов принято объяснять формированием комплексов циркония с галогенид-ионами, приводящими к нарушению целостности пассивирующего оксидного слоя и последующему увеличению скорости электрохимического окисления [9]. Вместе с тем, аналогичное объяснение применимо и к состоянию электрода в растворах щелочей, хотя, как следует из данных ЦВА, характер зависимости i=f(E) в указанных средах существенно различается (рис. 5).

С целью объяснения наблюдаемых особенностей поведения Zr в растворах хлоридов были проведены расчеты равновесных активностей возможных продуктов взаимодействия в системах $Zr-H_2O$ и $Zr-H_2O-Cl^-$ при различных потенциалах в сопоставлении с аналогичными данными для Ti. Из анализа диаграмм lga-pH (рис. 6) следует, что состояние Zr и Ti в области потенциалов -0,5...0,5 В различается. Для Zr характерен более узкий интервал pH пассивного состояния за счет уменьшения роли формирования оксида при pH>10 как при отрицательных, так и при положительных *E* по сравнению с Ti.

Из расчетов следует, что для Ті свойственно значительное возрастание активности окисленных форм при отрицательных Е в кислой среде (что согласуется с экспериментальными данными [13]), тогда как для Zr – в щелочной среде (рис. 6). При смещении Е в направлении положительных потенциалов активности окисленных форм Zr сохраняют низкие значения (на уровне продуктов диссоциации воды), в случае Ті активность ТіО₂ и гидратированного оксида по отношению к растворимым ионным формам возрастает, что проявляется в более широком интервале рН, включая сильнокислую среду, и свидетельствует о возрастании устойчивости Ті при этих условиях вследствие проявления пассивирующей функции оксида. Из проведенного сопоставления следует, что термодинами-



Рис. 6. Расчетные зависимости логарифмов равновесных активностей окисленных форм металлов от pH в системах $Zr-H_2O(1, 2)$ и $Ti-H_2O(1', 2')$ при различных потенциалах (х.с.э.) (I=1 M, t=25 °C)

ческие данные для рассматриваемого интервала потенциалов согласуются с результатами экспериментов для обоих металлов в случае растворов, не содержащих комплексообразователи.

Результаты термодинамических расчетов для Cl⁻-содержащих растворов не позволяют утверждать о влиянии Cl⁻-ионов на увеличение относительной активности ионных форм циркония в системе Zr-H₂O-Cl⁻ за счет формирования растворимых комплексов (рис. 7), как указано в работах по электрохимическим свойствам и коррозионной устойчивости циркония и его низколегированных сплавов в хлоридных средах [9]. Более того, сопоставление констант нестойкости однотипных комплексов (р $K_{1,2,3}$ (Zr(OH)₃⁺)=43,72, р $K_{1,2,3}$ (ZrCl₃⁺)=1,5 [14]) свидетельствует о том, что ролью хлоридных комплексов в процессах анодного окисления Zr в водных растворах можно пренебречь (как и в случае Ti, Al и других вентильных металлов).

Особенность Cl- как активатора интенсивного анодного растворения Zr, по-видимому, обусловлена не комплексообразованием, а совокупным влиянием электрохимических параметров анодного процесса и диффузионных характеристик пассивирующего оксидного слоя. Известно, что ZrO₂ является полупроводником *n*-типа, его проводимость связана с движением электронов и миграцией анионных вакансий под действием электрического поля. В условиях анодной поляризации анионы Cl⁻, адсорбированные на поверхности электрода, при определенной величине градиента поля диффундируют через пассивирующий оксидный слой к поверхности Zr и подвергаются электрохимическому окислению с последующим химическим взаимодействием продуктов окисления с металлом. Возможность окисления хлорид-ионов при положительных потенциалах подтверждается термодинамическими расчетами (рис. 7), о наложении химического процесса на электрохимический свидетельствуют данные ЦВА (рис. 5). В связи с тем, что на границе раздела металл/оксид за счет параллельного протекания этих процессов происходит возобновление концентрации ионов Cl-, окисление металла при определенных положительных значениях Е приобретает автокаталитический характер, что позволяет объяснить отмеченное в [9] превышение практического выхода анодного окисления Zr по сравнению с теоретическим. При уменьшении Е ниже определенного критического значения (в разбавленных водных растворах хлоридов Е≈0,2 В, х.с.э) окисление анионов Cl- прекращается, вследствие чего металл переходит в пассивное состояние. Очевидно, что в щелочной среде процесс перепассивации не связан с наложением химического взаимодействия (рис. 6).



Рис. 7. Расчетные зависимости логарифмов равновесных активностей окисленных форм циркония в системе Zr−H₂O−C[↑] от pH при потенциалах, B (x.c.э.): 1) −0,5; 2) 0,8 (c₀(Cl⁺)=0,5 M, I=0,5 M, t=25 °C)

Анализ полученных результатов показал, что влияние структуры сплава Zr-1 % Nb на его электрохимические свойства проявляется, в основном, в разбавленных растворах H_2SO_4 . Понижение электрохимической активности сплава с CMK структурой можно объяснить на основе повышения способности к окислению в кислородсодержащей атмосфере и в водных растворах за счет увеличения диффузионной проницаемости пластически деформированного металла по сравнению с недеформированным.

	Оксид	$\Delta_{\rm f} G^{\circ}_{298}$,	$\Delta_{\rm CB} H^{\circ}_{298}$,	<i>D</i> ₀ (¹⁸ О).10 ⁴ м ² /с	<i>D</i> ₀ (O).10 ⁴ , м ² /с	c/2	
		кДж/моль	кДж/моль	(в оксиде)	(в металле)	C/ a	
	α -TiO ₂	-889,3	644,8	1,7.10 ⁻² (950, 1400 к)	5,08.10 ⁻³ (963_1113_K)	0,64	
				2 34 10 ⁻²	(303113 K) 5.4		
α-ZrO	α -ZrO ₂	-1037,0	1452,8	(6001000 K)	(673858 K)	0,97	

Таблица 2. Характеристики оксидов α -TiO₂ и α -ZrO₂ [15-17]

 $\Delta_{\rm f} G_{298}^{\circ}$ – стандартная энергия Гиббса образования; $\Delta_{\rm cs} H_{298}^{\circ}$ – стандартная энтальпия разрыва связи Me=O, D_0 (¹⁸O) – коэффициент диффузии изотопа ¹⁸O в оксиде; D_0 (O) – коэффициент диффузии кислорода в металле; с/а – отношение параметров элементарной ячейки.

Вследствие образования пассивирующего слоя большей толщины катодные процессы на поверхности электродов с СМК структурой протекают с меньшей скоростью и большим перенапряжением. Анодный процесс также характеризуется меньшей скоростью вследствие односторонней проводимости оксидного слоя значительной толщины. В сравнении с титаном Zr в растворах H_2SO_4 проявляет в целом меньшую активность, что связано с большим сродством циркония к кислороду, величиной энергии связи металл-кислород и особенностями диффузионных процессов (табл. 2). В растворах щелочей и хлорид-содержащих средах (искусственная морская вода, физиологический раствор) электрохимическая активность Zr-1 % Nb практически не зависит от его структуры. Пониженная устойчивость Zr и его низколегированных сплавов в хлоридных средах по сравнению с Ті, по всей видимости, определяется диффузионными характеристиками оксидного слоя (табл. 2).

Выводы

- 1. Показано, что при уменьшении размеров элементов зеренно-субзеренной структуры сплава Zr-1 % Nb от 6 мкм (исходный крупнозернистый материал) до ~0,15 мкм в пластически деформированном материале происходит возрастание скорости перехода в пассивное состояние в условиях циклической вольтамперометрии в 1...5 М растворах H₂SO₄. Стационарные потенциалы сплава с крупнозернистой и субмикрокристаллической структурой принимают сопоставимые значения В интервале -(0,46...0,58) B (х.с.э.), увеличение толщины пассивирующего оксидного слоя приводит к их возрастанию.
- 2. На основе сопоставления параметров электродных процессов на электродах из Zr-1 % Nb и Ti с различной структурой показано, что при одинаковых условиях обработки поверхности электродов в 1...5 М H₂SO₄ электрохимическая активность материала на основе циркония значительно ниже, чем для Ti. Плотности токов обмена для электродов из Zr-1 % Nb с механически обработанной поверхностью на порядок меньше таковых для Ti электродов. Пассивирование Zr-1 % Nb электродов при положительных потенциалах приводит к дальнейшему их уменьшению.
- 3. Установлено, что степень деформации сплава циркония практически не влияет на его электрохимическую активность в растворах щелочей и хлорид-содержащих средах. На основе термодинамических расчетов равновесных активностей продуктов взаимодействия металл – раствор, а также значений параметров анодного процесса предложено объяснение активирующего влияния ионов Cl⁻ на повышение скорости анодного окисления Zr по сравнению с Ti.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Branzoi I.V., Iordoc M., Codescu M. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of new zirconium-based alloys for biomedical applications // Surf. Interface Anal. – 2008. – V. 40. – № 3–4. – P. 167–173.
- Rosalbino F., Maccio D., Giannoni P., et al. Study of the in vitro corrosion behavior and biocompatibility of Zr-2.5 Nb and Zr-1.5 Nb-1 Ta (at %) crystalline alloys // J. Mater. Sci.: Mater. Med. - 2011. - V. 22. - № 7. - P. 1293-1302.
- Дятлова В.Н. Коррозионная стойкость металлов и сплавов / Справочник. – М.: Машиностроение, 1964. – 352 с.
- Балашова Н.А., Кабанов Б.Н. Электрохимическое поведение циркония в серной кислоте // Доклады АН СССР. – 1957. – Т. 121. – № 1. – С. 126–128.
- 5. Гильман В.А., Колотыркин Я.М., Малкина Р.И. Растворение циркония в концентрированной соляной кислоте // Защита металлов. 1966. Т. 2. № 4. С. 490–492.
- Колотыркин Я.М., Гильман В.А. Влияние ионов хлора на электрохимическое и коррозионное поведение циркония // Доклады АН СССР. 1961. Т. 137. № 3. С. 642–645.
- Поляков С.Г., Григоренко Г.М., Оноприенко Л.М. и др. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zr-2,5 Nb и его сварных соединений в серной кислоте // Защита металлов. – 1989. – Т. 25. – № 3. – С. 419–426.
- Шавкунов С.П., Толкачев А.Б. Электрохимическое поведение моно- и поликристаллических электродов циркония в растворах серной кислоты // Защита металлов. – 2003. – Т. 39. – № 3. – С. 253–258.
- Атанасьянц А.Г., Никитин К.Н. Активация и пассивация при электрохимической обработке циркония в водных и неводных растворах хлоридов // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. – № 9. – С. 1049–1056.

- Глухова А.И., Андреева В.В. Влияние добавок окислителей в растворы соляной кислоты на коррозионное и электрохимическое поведение циркония и сплавов системы цирконий – титан // Журнал прикладной химии. – 1962. – Т. 35. – № 3. – С. 567–572.
- Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.
- Felmy A., Girvin D., Jenne E. MINTEQ: A computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. – Washington: US Environmental Protection Agency, 1984. – 98 p.
- Божко П.В., Коршунов А.В., Ильин А.П. и др. Электрохимическое поведение пластически деформированного титана в растворах серной кислоты // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319. № 3. С. 17–24.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. – 448 с.
- Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. и др. Физико-химические свойства окислов. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
- Черняева Т.П., Стукалов А.И., Грицина В.М. Поведение кислорода в цирконии // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2000. – № 2. – С. 71–85.
- Головин А.М., Потапов В.С. К расчету коэффициента диффузии кислорода в циркониевых сплавах методом растворения оксидной пленки // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. Т. 47. № 6. С. 421–424.

Поступила 06.03.2012 г.

УДК 544.43

ФОРМИРОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ПЕРЕМЕННЫМ РЕАКЦИОННЫМ ОБЪЕМОМ НА ОСНОВЕ ТЕОРЕТИКО-ГРАФОВОГО ПОДХОДА

Е.В. Степашина, С.А. Мустафина

Стерлитамакская государственная педагогическая академия им. Зайнаб Биишевой E-mail: zhenja05@mail.ru

На основе теории графов доказаны свойства решения кинетической модели химического процесса. Разработан алгоритм уточнения механизма химической реакции на основе метода анализа графа прямых связей с распространением ошибки. Численный алгоритм апробирован на каталитическом процессе димеризации α-метилстирола.

Ключевые слова:

Граф реакции, дифференциальные уравнения на графах, механизм реакции.

Key words:

Graph of the reaction, the differential equations on graphs, reaction mechanism.

Введение

Кинетические модели, основанные на детальных механизмах сложных химических реакций, как правило, представляют собой системы дифференциальных уравнений большой размерности. Размерность определяется списком веществ, который часто превышает 10²–10³ реагентов (например, нефтехимические процессы, некоторые реакции горения). Для анализа механизма реакции большой размерности требуется точное описание поведения лишь нескольких веществ, которые называются целевыми. Возникает задача замены исходной системы системой меньшей размерности, в каком-то смысле эквивалентной исходной, сохраняющее при этом изменение концентраций целевых веществ.