

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ІМ. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

На правах рукопису

Щербакова Лариса Григорівна

УДК 620.193;620.197

ВЗАЄМОДІЯ ХРОМУ, ЛАНТАНУ ТА СПЛАВІВ ХРОМ-ЛАНТАН
З КИСЛИМИ ЕЛЕКТРОЛІТАМИ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦІЇ

02.00.04 - фізична хімія

02.00.05 - електрохімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1994



00778408 (Y)

544.6 +
544.557 +
Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства

544
Національної Академії наук України

Науковий керівник:

- доктор хімічних наук
Л.Н.Ягупольска

Офіційні опоненти:

- доктор хімічних наук
Н.Д.Іванова
- доктор технічних наук
І.В.Уварова

Провідна організація:

- Фізико-механічний інститут
ім.Г.В.Карпенко НАН України,
м.ЛьвівЗахист відбудеться "20" грудня 1994р. о 10 год. на
засіданні спеціалізованої ради Д 016.23.03 при Інституті
проблем матеріалознавства ім.І.М.Францевича НАН України за
адресою: 252660, Київ - 142, вул.Кржижанівського, 3, кім.228З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці
Інституту проблем матеріалознавства НАН України.

Автореферат розіслано "28" грудня 1994 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
кандидат хімічних наук

Л.В.Гончарук

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Хром за комплексом фізико-хімічних властивостей є перспективною основою для створення нових конструкційних матеріалів та покриттів. Широке його використання обмежується недостатньо низькою температурною пластичністю. Рафінуюче мікролегування і ефективні засоби управління структурою матеріала дозволяють створювати пластичні хромові сплави. Механічні та технологічні властивості таких матеріалів значною мірою залежать від інтенсивності і характеру їх корозійного руйнування в процесі експлуатації.

Введення в хром лантану, як рафінуючого додатку, значно поліпшує його пластичність та жаростійкість. Нечисленні дослідження системи хром-лантан мають вузьку, в основному практичну, направленість і не дозволяють робити висновок щодо впливу лантану на процес взаємодії хрому з рідким агресивним середовищем. З'ясування закономірностей цього процесу, а також вивчення корозійних властивостей індивідуальних компонентів сплавів, покладені в основу дисертації і визначають її актуальність.

Мета роботи полягає у вивченні особливостей взаємодії хрому, лантану і сплавів хром-лантан з кислими електролітами при поляризації у широкій області потенціалів та встановленні впливу на цей процес структури і складу вказаних матеріалів.

Досягнення цієї мети вимагало:

- вивчення процесів розчинення і пасивації моно- і полікристалічного хрому;

- одержання даних про закономірності розчинення лантану в умовах корозії та поляризації.

- з'ясування впливу кількості введеного в хром лантану на структуру, фазовий склад і кінетику розчинення сплавів хром-лантан для обґрунтування оптимального легування хрому при створенні нових сплавів на його основі.

Наукову новизну роботи складають:

- експериментальні докази впливу кристалографічної орієнтації поверхні монокристалічного хрому та структурної неоднорідності поверхні полікристалічного металу на процеси ко-

розіі, анодного розчинення, будову та фазовий склад анодних плівок;

- положення про часткову пасивацію поверхні хрому при потенціалах тафелевої ділянки та появу дифузійних обмежень переносу іонів хрому в електроліт внаслідок пасивуючої адсорбції молекул води в області активно-пасивного переходу;

- схема розчинення лантану у водних середовищах, яка вміщує першу стадію його адсорбційної взаємодії з молекулами води як у хімічній, так і в електрохімічній реакціях; внесок цих процесів у сумарну швидкість розчинення;

- дані по дослідженню уведеного в хром лантану на кінетику та механізм розчинення сплавів хром-лантан;

- висновок про природу перебігу процесів розчинення хрому, лантану, сплавів хром-лантан при катодній поляризації в кислих електролітах.

Теоретична та практична цінність роботи.

Нові дані про взаємодію досліджених матеріалів з кислим середовищем сприяють подальшому розвитку сучасних теоретичних уявлень про розчинення та пасивацію d-металів та сплавів на їх основі.

Результати по оптимальному легуванню хрому лантаном і впливу кристалографічної орієнтації поверхні на корозійні характеристики можуть бути використані як практичні рекомендації по поліпшенню технологічних характеристик матеріалів та покриттів на основі хрому.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи доповідались на: III (Чернівці, 1980р.), IV (Харків, 1984р.), V (Ужгород, 1990р.) Республіканських конференціях з електрохімії; III Республіканській науково-технічній конференції з корозії та протикорозійного захисту металів (Київ, 1983р.); 37-й нараді Міжнародного електрохімічного товариства (Вільнюс, 1986р.); VII Всесоюзній конференції по електрохімії (Чернівці, 1988р.); IV Обласній, міжгалузевій науково-технічній конференції (Куйбишев, 1988р.); науково-технічній регіональній конференції "Нестационарні електрохімічні процеси" (Барнаул, 1989р.); V Республіканській конференції "Корозія металів під напругою та методи захисту" (Львів, 1989р.); науково-технічному семінарі "Проблеми корозії сплавів та їх зварних з'єднань" (Київ, 1991р.); Конгрес ВАОР

"Захист-92" (Москва, 1992р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 20 друкованих робіт, в тому числі 8 статей та 12 тезисів доповідей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 171 сторінках друкарського тексту, складається із вступу, п'яти глав, висновків, списку літератури (168 найменувань); вміщує 36 малюнків та 8 таблиць.

Особистий внесок дисертанта в роботу:

- отримані експериментальні результати з використанням методів стаціонарної і нестаціонарної вольтамперметрії, фотоколориметрії, гравіметрії та волюметрії;

- запропоновані механізми розчинення лантану та сплавів хром-лантан у кислому середовищі;

- висунуті наукові положення про вплив структури і пасивуючої адсорбції на процеси, які мають місце при розчиненні хрому та сплавів хром-лантан.

Об'єкти та методи досліджень.

Як об'єкти досліджень використані: полікристалічний хром марки ЕРХ (чистота 99,95% мас.), монокристалічний хром з орієнтацією граней (100) та (110) (чистота 99,98% мас.), лантан (чистота 99,75) та сплави хром-лантан з вмістом останнього 0,08%, 0,12%, 0,24% і 0,44% (мас.). Особливу увагу приділено питанню підготовки поверхні монокристалічного хрому.

Основними методами вивчення розчинення досліджуваних об'єктів є електрохімічні методи. Поєднуючи їх з хімічним, гравіметричним, атомно-абсорбційним та радіометричним¹ методами визначені парціальні швидкості розчинення хрому та лантану в умовах безперервного зміщення потенціалу і стаціонарних умовах поляризації.

Для дослідження стану поверхні матеріалів до і після анодного окислення використовувалися електронна мікроскопія, електронографія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, оже-електронна спектроскопія і мас-спектроскопія вторинних іонів.

¹Радіометричні вимірювання проведені Скуратником Я.В. в НДФГІ ім.Л.Я.Карпова, м.Москва

Автор дисертації захищає:

- механізм розчинення лантану та сплавів хром-лантан в кислому електроліті;
- результати про вплив кристалічної структури на процеси взаємодії хрому і сплавів хром-лантан з кислим середовищем;
- висновок про природу пасиваційних процесів на хромі.

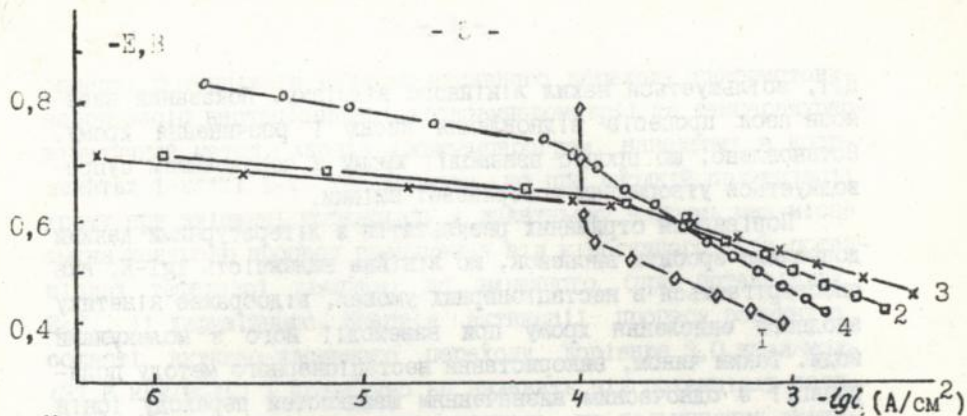
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Огляд літератури. Проаналізовані літературні дані по дослідженню кінетики і механізму активного розчинення та пасивації хрому в кислих середовищах, які базуються на ідеї безпосередньої участі молекул розчинника і компонент розчину в елементарних стадіях іонізації металу, та роль потенціала поляризації в перебігу цих процесів. Розглянуті питання впливу структури та мікролегування лантаном на корозійні та електрохімічні характеристики хрому. Зроблені висновки та визначені завдання досліджень.

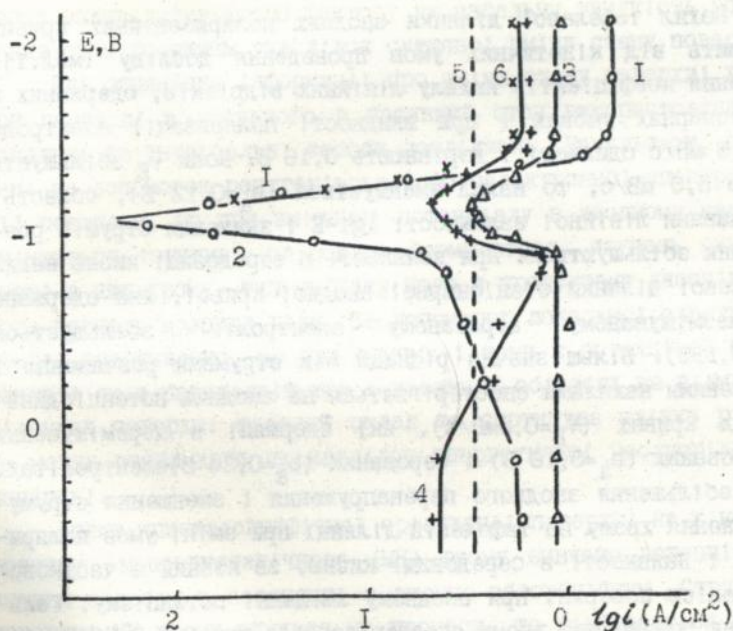
Закономірності розчинення і пасивації полі- та монокристалічного хрому в кислому середовищі.

Кінетичні закономірності розчинення хрому в зоні аномального і активного розчинення досліджені з використанням методу стаціонарної і нестаціонарної вольтамперметрії в поєднанні з радіометричним визначенням кількості іонів металу, які переходять в електроліт при поляризації.

На відміну від стаціонарних умов швидкість розчинення хрому в аномальній області підлягає тафелівій залежності з коефіцієнтом нахилу лінійної ділянки (b_a) 0,03В (мал.1). Нахил відрізка не залежить від швидкості поляризації електроду (0,5мВ/с і 5,0мВ/с), але кількість іонів хрому, які переходять в розчин, зменшується з зростанням швидкості зміщення потенціалу. Передбачається, що вплив тривалості поляризації на швидкість розчинення зв'язаний з додатковою іонізацією хрому в більш повільній, ніж анодне окислення, хімічній реакції. При наявності в середовищі кисню процес розчинення прискорюється: іонізація хрому спостерігається в області потенціалів на 0,15В більш від'ємній, ніж в умовах деаера-



Мал.1. Криві розчинення хрому в 0,5М H_2SO_4 в середовищі аргону (1-3) і повітря (4) при швидкості поляризації електродів 0,5 мВ/с (2,4) і 5,0 мВ/с (3) і стаціонарних умовах (1)



Мал.2. Катодна (1) і анодна (2) стаціонарні криві лантану в 0,5 М H_2SO_4 і відповідно їм сумарна крива розчинення La (3), хімічного виділення водню (4), криві розчинення La по хімічному механізму (5) і через стадію гідрідотворення (6)

ції, збільшується нахил лінійного відрізка. Показаний взаємозв'язок процесів відновлення кисню і розчинення хрому. Встановлено, що процес взаємодії хрому з середовищем супроводжується утворенням поверхневої плівки.

Порівняння отриманих результатів з літературними даними дозволило зробити висновок, що лінійна залежність $lg i-E$, яка спостерігається в нестационарних умовах, відображає кінетику анодного окислення хрому при взаємодії його з молекулами води. Таким чином, використання нестационарного методу поляризації з одночасним визначенням швидкостей переходу іонів хрому в електроліт дозволило вивчити початкові стадії розчинення хрому і показати, що вигляд залежності $lg i-E$ в області аномального розчинення визначається співвідношенням кінетичних параметрів процесів окислення хрому і переносу в розчин продуктів, які виникли на цих стадіях.

Нахил тафелевої ділянки анодних поляризаційних кривих залежить від кінетичних умов проведення досліду (мал.1). Значення коефіцієнтів нахилу лінійних відрізків, одержаних в стаціонарних умовах і при швидкості поляризації електрода $V_E=0,5$ мВ/с однакові і дорівнюють 0,16 В. Коли V_E збільшується до 5,0 мВ/с, то нахил зменшується ($b_a=0,12$ В), область дотримання лінійної залежності $lg i-E$ і значення струмів розчинення збільшуються. При наявності в середовищі кисню нахил тафелевої ділянки стаціонарної анодної кривої, яка одержана в незмішуваному аерованому електроліті збільшується ($b_a=0,19$ В). Більш значна різниця між струмами розчинення і тафелевими нахилами спостерігається на анодних потенціодинамічних кривих ($V_E=0,5$ мВ/с), які одержані в перемішуваних деаерованих ($b_a=0,16$ В) і аерованих ($b_a=0,24$ В) електролітах. Факт збільшення анодного перенапруження і зменшення струму розчинення хрому на тафелевій ділянці при зміні умов поляризації і наявності в середовищі кисню, зв'язаний з частковою пасивацією поверхні при анодному зміщенні потенціалу. Гальмування розчинення хрому спостерігається при $E > -0,50$ В, тобто на більшій частині тафелевої ділянки.

Отримані результати щодо пасиваційних процесів при активному розчиненні хрому розширюють сучасні уявлення про пасивацію d-металів.

При дослідженні процесів, що перебігають на хромі в

області потенціалів активно-пасивного переходу використовувався засіб нестационарної хроноамперометрії та температурно-кінетичний метод. Аналіз хроноамперограм, наведених в координатах $1-\tau^{0,5}$ і $1-\tau^{-0,5}$, показав, що при анодній поляризації хрому при зміщенні потенціалу у додатньому напрямі має місце зміна контролю процесу розчинення від кінетичного (при потенціалах тафелевої ділянки) до змішаного (при потенціалах $E < E_{\text{пас}}$) і дифузійного. Енергія активації процесу розчину в області активно-пасивного переходу дорівнює 9,0 ккал/моль (37,6 кДж/моль) і практично не залежить від потенціалу поляризації. Отримані результати свідчать, що гальмування активного розчинення хрому при анодній поляризації пов'язане з уповільненням електрохімічної стадії процесу при пасивуючій адсорбції молекул води і наявністю дифузійних обмежень переходу іонів хрому в електроліт. При потенціалах перехідної області вплив дифузійного фактору на загальну швидкість розчинення стає головним внаслідок суттєвої зміни стану поверхні.

Для отримання інформації про зміни стану поверхні хрому при переході з активного в пасивний стан використовувалися локальні та інтегральні засоби досліджень. Результати, одержані за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії показали, що при зміщенні потенціалу в анодному напрямі змінюються товщина плівок, що формуються, ступень окисленості в них хрому, тип зв'язку його з продуктами дисоціативного розпаду молекул води. За допомогою локальної електронографії встановлено, що при одному і тому ж потенціалі поляризації як в перехідній, так і пасивній областях на відмінних ділянках поверхні фазовий склад та структура плівки різні. Це можна розглядати як наслідок енергетичної неоднорідності поверхні.

Вплив кристалографічної орієнтації поверхні на кінетику розчину монокристалічного (МК) хрому вивчено потенціостатичним засобом в поєднанні з атомно-абсорбційним. Структура поверхні МК хрому впливає на процеси, що відбуваються в областях активного розчину і активно-пасивного переходу. Потенціали корозії досліджених ПК і МК хрому зміщуються в анодному напрямі в послідовності (100)-ПК-(110). Значення швидкості корозії, струмів розчинення і критичного струму пасивації збільшуються в тій же послідовності. Коефіцієнт нахилу тафе-

левої ділянки стаціонарної анодної кривої грані (110) дорівнює 0,12В, а грані (100) - 0,20В. Встановлено, що розчинення при $E < E_{\text{пас}}$ не призводить до суттєвого порушення кристалографії досліджуваних граней. Металографічні дослідження і зняття профілограм анодно розчиненого ПК хрому показали, що закономірності розчину різних граней МК хрому реалізуються при розчиненні полікристалічного матеріалу. Оже-спектральні дослідження поверхні МК хрому дозволили встановити, що в перхідній ділянці на грані (100) порівняно з гранню (110) утворюються більш товсті плівки, які містять більше кисню і відрізняються по будові. Фазовий склад і товщина пасивних плівок на обох гранях практично однакові.

Взаємодія лантану з кислими розчинами в умовах корозії та поляризації

Досліджена кінетика розчинення лантану в сірчаноокислих електролітах ($\text{pH}=0,3 - 2,3$) при потенціалах $-2,1 < E_{\text{пол}} < 1,5$ В з використанням електрохімічних, радіометричних, гравіметричних вимірювань з одночасним встановленням об'єму виділеного водню (мал.2).

При потенціалі корозії у водних розчинах кислот лантан розчиняється переважно за хімічним механізмом. Процес саморозчинення проходить через початкову стадію утворення проміжного адсорбованого комплексу атомів лантану з молекулами води. Окислення накопичуваних часток хімічної іонізації лантану водою до стійкого трьохвалентного стану здійснюється іонами H^+ , що виявляється в залежності сумарної швидкості процесу від їх концентрації в електроліті. Ця реакція має перший порядок по іонам водню. Процес розчинення супроводжується формуванням на поверхні стійкої плівки, захисні властивості котрої залежать від співвідношення іонів H^+ та SO_4^{2-} .

Анодна поляризаційна крива при потенціалах, близьких до $E_{\text{кор}}$, підпорядковується тафелівій залежності з коефіцієнтом нахилу лінійної ділянки 0,12 В (мал.2). Густина струму анодного розчинення та нахил ділянки не залежать від pH середовища. Розчинення лантану за електрохімічним механізмом на тафелівій ділянці визначається одноелектронною стадією його взаємодії з молекулами води. Паралельно та незалежно від

анодного процесу лантан розчинюється за хімічним механізмом. Перехід тафелевої ділянки анодної кривої в ділянку граничного анодного струму при потенціалах $-0,90 < E < 0,20$ В пов'язаний із збільшенням валентності лантану при його анодному окисленні від 1 до 3. Анодно формовані частки проміжної валентності хімічно доокислюються іонами H^+ до La^{3+} . При $E > 0,20$ В швидкість анодного розчинення зостається незмінною і має перший порядок по іонам H^+ , як і швидкість хімічного розчинення та сумарна швидкість процесу. Одержані результати свідчать про те, що швидкість переходу в електроліт утвореної плівки лімітує швидкість розчинення лантану при анодній поляризації.

При катодній поляризації збільшення сумарної швидкості розчинення лантану при одночасному збільшенні кількості хімічно виділеного водню зв'язано з взаємодією його з катодно виділеним воднем через стадію гідрідоутворення (мал.2). Внесок цієї реакції в сумарну швидкість розчинення лантану збільшується при катодному зменшенні потенціалу. Паралельно та незалежно від потенціалу здійснюється саморозчинення лантану. Процес супроводжується формуванням плівки. При $E < -1,40$ В величина катодного струму та сумарного струму розчинення лантану досягає граничних значень, які змінюються пропорційно концентрації іонів H^+ в електроліті.

Мас-спектрометричні дослідження показали, що сформовані на лантані при анодній та катодній поляризації плівки мають близький хімічний склад. Сумарна густина струму її розчинення має однакове значення.

Кинетичні закономірності розчинення сплавів хром-лантан в кислому електроліті

Комплексні дослідження поверхні та об'єму сплавів за допомогою оптичних методів та оже-електронної спектроскопії показали, що зі збільшенням вмісту лантану в сплавах спостерігається виділення у твердому розчині лантану в хромі фази оксиду лантану та вільного лантану, а також поява пор (таблиця). Найбільш характерними є фази і пори розміром 1..3 мкм. Встановлено, що зміна складу сплавів призводить до значної зміни стану меж зерна.

Залежність швидкості корозії хрому від вмісту в ньому

Характеристика поверхні сплавів хром-лантан

Вміст La, %мас.	Середня частина поверхні, що зай- нята фазами та порами, %	Кількість поверхневого окисленого лантану, г/см ² ·10 ⁻⁸	Середня кількість фаз та пор на 1см ² поверхні сплавів (шт) з розмірами	
			d<5мкм	d>5мкм
хром	0,072	0	290	58
0,08	0,237	2,2	1933	53
0,12	0,234	8,8	3024	20
0,24	0,435	48,0	2924	113
0,44	0,677	54,0	6137	100

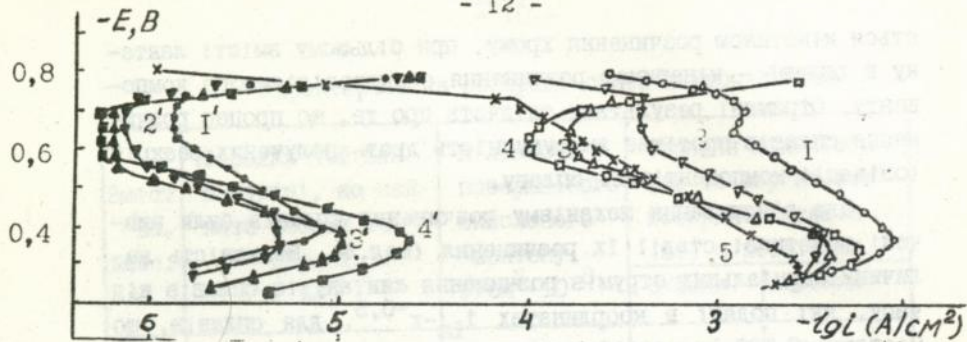
лантану має екстремальний характер. При введенні 0,08% лантану швидкість розчинення сплаву збільшується в 5-6 разів в порівнянні з хромом. Мінімальна швидкість саморозчинення спостерігається при легуванні хрому 0,20-0,35 % лантану. При подальшому збільшенні вмісту його в хромі знайдена тенденція до збільшення швидкості корозії. Встановлено значне полегшення процесу катодного виділення водню на сплавах, які містять 0,44 % La і, особливо, 0,08 %La, що виявляється в зміщенні катодних кривих і значень $E_{кор}$ в область більш додатніх значень.

Парціальні потенціодинамічні криві ($V_E=0,5мВ/с$) розчинення хрому та лантану із сплавів одержані електрохімічним методом в поєднанні з радіометричними вимірюваннями (мал.3). Встановлено, що анодне розчинення лантану із сплавів відбувається з кінетичними характеристиками, які властиві парціальному процесу розчинення хрому. Кінетика розчинення сплаву лімітується кінетикою розчинення хрому. Але збільшення вмісту лантану в сплаві призводить до зменшення значення тафелєвого коефіцієнту нахилу парціальних кривих розчинення хрому з 0,24 В ($C_{La}=0,08\%$) до 0,12 В ($C_{La}=0,44\%$). Швидкість анодного розчинення сплавів більш ніж нелегованого хрому і залежить від складу сплаву. В катодній області кінетика розчинення сплавів і хрому із сплавів залежить від вмісту в них лантану. Розчинення сплавів, що містять <0,12% мас. La, обумовлю-

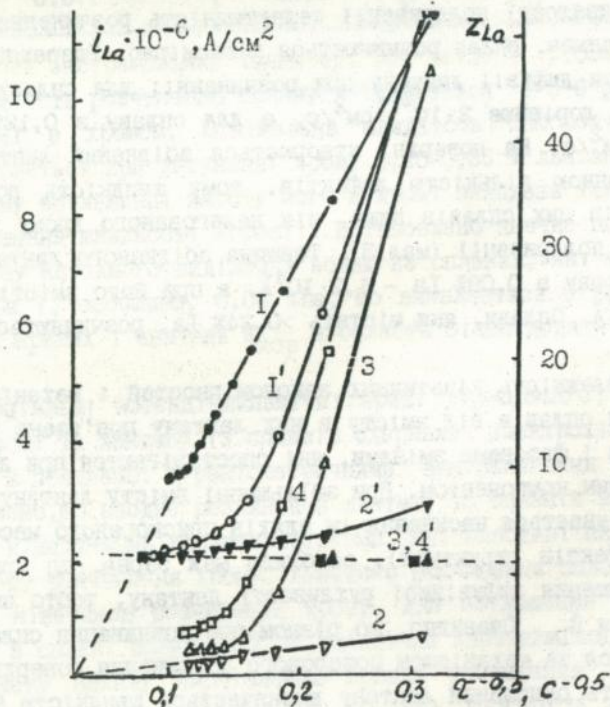
ється кінетикою розчинення хрому, при більшому вмісті лантану в сплаві - кінетикою розчинення електровід'ємного компонента. Отримані результати свідчать про те, що процес розчинення сплавів протікає як сукупність двох сполучених реакцій іонізації компонентів зі сплаву.

Для з'ясування механізму розчинення сплавів були вивчені початкові стадії їх розчинення (мал.4). Залежність величини парціальних струмів розчинення лантану із сплавів від часу, які подані в координатах $i_{La} \tau^{-0,5}$, для сплавів, що містять <0,12% La, лінійна і при екстаполяції на $\tau \rightarrow 0$ проходить через початок координат. Тобто розчинення лантану із сплавів підкорюється закономірностям нестационарної дифузії з об'єму. Значення коефіцієнтів селективного розчинення лантану в початкові моменти часу істотно більші 1. Із збільшенням тривалості поляризації селективність розчинення по лантану зникає, сплав розчиняється рівномірно. Розраховані коефіцієнти дифузії лантану при розчиненні: для сплаву з 0,08% La він дорівнює $2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$, а для сплаву з 0,12% La - $6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$. На поверхні утворюється збіднений лантаном шар із значною кількістю дефектів, тому швидкість розчинення хрому із цих сплавів вища, ніж нелегованого хрому в тих же умовах поляризації (мал.3). Товщина збідненого лантаном шару для сплаву з 0,08% La - $1,2 \cdot 10^4 \text{ \AA}$, а при його вмісті 0,12% - $3,3 \cdot 10^2 \text{ \AA}$. Сплави, які містять >0,24% La, розчиняються рівномірно.

Залежність кінетичних закономірностей і механізму розчинення сплавів від вмісту в них лантану пов'язана з структурними і фазовими змінами, які спостерігаються при легуванні хрому цим компонентом. При збільшенні вмісту лантану в сплаві відбувається насичення ім шляхів прискореного масопереносу (дефектів структури), особливо меж зерна, що призводить до зменшення дифузійної рухливості лантану, тобто зменшення значення D_{La} . Очевидно, що рівномірне розчинення сплавів відбувається за механізмом поширюваного розчинення поверхні, коли швидкість окислення лантану визначається швидкістю його виходу на поверхню в міру розчинення електропозитивного компонента - хрому. Для забезпечення оптимальних корозійних властивостей сплаву необхідно введення в хром 0,20..0,35% La.



Мал.3. Парціальні потенціодинамічні криві (0,5мВ/с) розчинення хрому (1-4) і лантану (1'-4') із сплавів в хром-лантан і хрому (5) в 0,5М H₂SO₄. Вміст лантану в сплавах (%мас.): 1 - 0,08; 2 - 0,12; 3 - 0,24; 4 - 0,44



Мал.4. Залежність струму розчинення (1-4), коефіцієнтів селективності (1'-4') лантану із сплавів хром-лантан від часу поляризації при потенціалі -0,60В в 0,5М H₂SO₄. Вміст лантану в сплавах (%мас.): 1 - 0,08; 2 - 0,12; 3 - 0,24; 4 - 0,44

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Вперше на монокристалічному хромі систематично вивчений вплив орієнтації поверхні на корозійні і електрохімічні характеристики в широкій області потенціалів. Монокристалічний хром (100) характеризується більш низькими швидкостями розчинення при потенціалі корозії, в активній та активно-пасивній областях, ніж Мк хром (110).

2. Встановлено, що пасиваційні явища на хромі спостерігаються на більшій частині тафелевої ділянки, показана залежність цього процесу від потенціалу і швидкості поляризації, структури електроду та наявності в середовищі кисню. Гальмування активного розчинення хрому при анодному зміщенні потенціалу пов'язане з уповільненням електрохімічної стадії процесу при пасивуючій адсорбції молекул води та виникненням дифузійних обмежень переносу іонів металу в електроліт.

3. Вперше на хромі одержаний прямий експериментальний доказ взаємозв'язку кристалічної структури з процесом пасивації, який відбувається на поверхні. Показано, що склад і будова плівки, яка утворюється при одному і тому ж потенціалі на різних, енергетично неоднорідних ділянках поверхні полікристалічного хрому, неоднакові. На грані (100) в порівнянні з гранню (110) утворюються більш товсті, з більшим вмістом кисню плівки.

4 Запропоновано механізм активного розчинення лантану у водних середовищах при потенціалі корозії та анодній поляризації. Показано, що початкові стадії іонізації лантану при саморозчиненні і анодному окисленні пов'язані зі взаємодією поверхневих атомів з молекулами води як в хімічному, так і електрохімічному актах. Оцінено внесок цих складових в сумарну швидкість розчинення в дослідженій області потенціалів. Закономірність розчинення лантану визначається співвідношенням швидкостей стадій утворення та розчинення виникаючих поверхневих плівок.

5. Встановлено, що з ростом кількості лантану в досліджених сплавах відбуваються зміни у фазовому складі, спостерігається перерозподіл кількості дрібних і великих пор та фаз, які призводять до зміни стану меж зерна.

6. Показана залежність кінетичних закономірностей розчинення сплавів хром-лантан від структурних і фазових змін,

які спостерігаються із збільшенням лантану в сплавах. Для сплавів, які містять менше 0,12% мас. лантану, характерне селективне розчинення лантану за механізмом нестационарної об'ємної дифузії з кінетичним контролем по хрому. Сплави з вмістом лантану більше 0,20% мас. розчиняються рівномірно. Зміна механізму розчинення сплавів пояснюється зменшенням дифузійної рухомості лантану при насиченні надлишковим лантаном вигідних для масопереносу дефектів структури, особливо меж зерна.

7. Експериментально визначений та науково обгрунтований вибір оптимальної концентрації лантану при легуванні ним хрому (0,20-0,35% мас.), яка дозволяє при створенні сплавів хром-лантан зберегти високу корозійну стійкість і схильність до пасивації, характерну для хрому.

8. Одержані результати, які доповнюють сучасні уявлення про взаємодію матеріалів з кислотними електролітами в області аномального розчинення. Встановлено, що для досліджених об'єктів характерна багатомаршрутність реалізації їх розчинення в цій області потенціалів. Сповільненість масопереносу продуктів окислення досліджених матеріалів в електроліт призводить до утворення поверхневих плівок, швидкість розчинення яких визначає загальну швидкість розчинення.

9. Кристалічна структура в значній мірі визначає процеси адсорбційно-хімічної взаємодії поверхні металічного матеріалу з рідким агресивним середовищем. Оптимізація структури є найважливішим резервом збільшення корозійної стійкості.

Основний зміст дисертації викладено в таких роботах:

1. Щербакова Л.Г., Ягупольская Л.Н., Ракицкий А.Н., Францевич И.Н. Особенности процесса пассивации хрома. // ДАН СССР. - 1981. - 258, N4. - С. 957-960.

2. Щербакова Л.Г., Вязовикина Н.В., Ягупольская Л.Н., Францевич И.Н. К вопросу о пассивации хрома в кислых электролитах. // ДАН СССР. - 1983. - 273, N3. - С. 663-666.

3. Ягупольская Л.Н., Щербакова Л.Г., Гордонная А.А., Кутелія Э.Р., Францевич И.Н. Особенности строения и состава анодных пленок на хроме. // ДАН СССР. - 1984. - 278, N4. - С. 938-941.

4. Щербакова Л.Г., Ягупольская Л.Н., Крапивко Н.А. Анод-

ное поведение монокристаллического хрома. //Электрохимия.- 1988.- 24, N5.- С. III3-III6.

5. Щербакова Л.Г., Ягупольская Л.Н., Понамарев С.С., Иващенко Ю.Н., Крапивко Н.А. Изучение поверхности анодно окисленного монокристаллического хрома методами оже-спектроскопии и электронной микроскопии. //Электрохимия.-1989.-25, N3. - С.40I-404.

6. Щербакова Л.Г., Джулай И.М., Ягупольская Л.Н., Скуратник Я.Б., Ракицкий А.Н., Трефилов В.И. Влияние лантана на механизм активного растворения хрома. //ДАН СССР.-1990.- 3II, NI.-С. I54-159.

7. Ягупольская Л.Н., Щербакова Л.Г., Жаленко Н.А., Джулай И.М., Роль тонкой кристаллической структуры в процессах растворения и пассивации металлических материалов. //Защита металлов. -199I.-27, N4.-С.634-64I.

8. Джулай И.М., Щербакова Л.Г., Скуратник Я.Б., Смиян О.Д., Ракицкий А.Н. Механизм растворения лантана в водных средах. //Электрохимия.-1992.-28, N5.-С.709-7I9.

9. Щербакова Л.Г., Ягупольская Л.Н. Исследование анодного окисления хрома методом потенциостатической хроноамперометрии. /Нестационарные электрохимические процессы. Тез. докл.научно-теор. конф.- Барнаул, 1989.-С. I09-110

10. Щербакова Л.Г., Ягупольская Л.Н., Статкевич В.Н., Мнышенко С.В. Влияние микродобавок лантана на коррозию хрома в кислой среде./Теория и практика защиты металлов от коррозии. Тез. докл. IV обл. научно-техн. конф. - Куйбышев, 1988.- С. I5.

11. Щербакова Л.Г., Джулай И.М., Ягупольская Л.Н., Ракицкий А.Н. Аномальное растворение хрома, лантана и сплавов хром-лантан в сернокислом электролите. / "Защита-92." Расшир. тез. докл. конгресса ВАКОР. - М., 1992.- т. I, ч. I.- С.66-69.

Л.Г.Щербакова. Взаимодействие хрома, лантана и сплавов хром-лантан с кислотными электролитами при поляризации.

Рукопись диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 - физическая химия, 02.00.05 - электрохимия, Институт проблем материаловедения НАН Украины, г.Киев, 1994г.

Защищается 20 научных работ, которые содержат экспери-

ментальні результати і научно обґрунтовані висновки вивчення закономірностей розчинення хрому, лантану і сплавів хрому-лантану в кислих електролітах. Предложено механізми розчинення лантану і сплавів хрому-лантану, показано вплив кристалічної структури на протікаючі на досліджуваних матеріалах процеси. Обґрунтовано вибір оптимальної концентрації лантану при легуванні ним хрому.

L.G.Chcherbakova. Interaction of chromium, lanthanum and chromium-lanthanum alloys with acid electrolytes under condition of polarisation.

Dissertation is presented as a manuscript applying for the academic degree of the candidate of chemical sciences, specialities 02.00.04 - physical chemistry, 02.00.05 - electrochemistry, Institute for problems of materials science NAS Ukraine, Kiev, 1994.

20 scientific works are defended they contain experimental results and theoretical bases of research of the regularities of chromium, lanthanum and chromium-lanthanum alloys dissolving in the acid mediums. Mechanisms of dissolution of lanthanum and chromium-lanthanum alloys are prosed. Influence of crystalline structure on the processes that occur in the course of the research in question are shown. The optimal concentration of lanthanum in chromium-lanthanum alloys for properties optimisation is established.

Ключові слова: кінетика розчинення, хром, лантан, сплави хрому-лантану, поляризація, структура.



Підп. до друку 10.10.94. Формат 60x84/16. Папір офс.
Друк. офс. Умов. друк. л. 116. Умов. фарб.-відб. 1,16
Обл.-вид. л. 1,0. Тираж 100 прим. Зам. 633

Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М.Францевича АН України
252680 Київ 680, дСП, вул.Кржижанівського,3.
Дільниця Оперативної поліграфії
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М.Францевича АН України
252680 Київ 680, дСП, вул.Кржижанівського,3.

454598

AB 31.154

AB 31.154