

УДК 620.193.01:669.14

О ВЛИЯНИИ НИКЕЛЯ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ ИМ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА

© 2000 г. А. Г. Тюрин

Челябинский государственный университет

Поступила в редакцию 30.06.98 г.

Уточнена диаграмма рН–потенциал системы Ni–H₂O; построены диаграммы электрохимического равновесия в системах Fe–Ni–H₂O и сплав X18H10–H₂O при 25°C. Показано, что никель может входить в состав смешанной шпинели (Fe_{1-x}Ni_x)Fe₂O₄ на основе магнетита (железоникелевые сплавы) или (Fe_{1-x}Ni_x)(Cr_{2-y}Fe_y)O₄ на основе хромита железа (железо-хром-никелевые сплавы), участвуя в процессах пассивации сплавов.

Диаграмма рН–потенциал системы Ni–H₂O при 25°C впервые была построена М. Пурбе [1]. В ней предполагается существование твердых фаз (Ni, NiO, Ni₃O₄, Ni₂O₃ и NiO₂) и ионов (Ni²⁺, HNiO₂⁻) в растворе. В дальнейшем она неоднократно уточнялась. А.М. Новаковский и Н.Ю. Юфленд [2] доказали, что соединение Ni₃O₄ не образуется на никелевом электроде. По данным Д.К. Силвермана [3], пассивационная пленка на никеле однородна в широкой области потенциалов и представляет собой фазы Ni(OH)₂ и NiO(OH) (гидратированная форма окислов).

Фазовая диаграмма системы никель–кислород наиболее полно исследована в работе [4]. В литературе обсуждается возможность образования свыше 25 оксидов никеля, однако достоверно доказано существование только трех (NiO, Ni₂O₃, NiO₂). Все они, за исключением монооксида (NiO), диссоциируют значительно ниже температур плавления. Нагревание полуторного оксида (Ni₂O₃) на воздухе при температурах выше 250°C сопровождается диссоциацией и образованием непрерывного ряда твердых растворов с монооксидом. Дioxid никеля (NiO₂) – очень нестабильное соединение. При нагревании до 50°C он диссоциирует с образованием непрерывного ряда твердых растворов с монооксидом никеля. Таким образом, при 25°C между NiO и NiO₂ может существовать непрерывный ряд твердых растворов (фаза NiO_x, 2 ≥ x ≥ 1).

Уточненный вариант диаграммы рН–потенциал системы Ni–H₂O (негидратированная форма оксидов) приведен на рис. 1. Результаты расчетов электродных реакций при 25°C представлены в табл. 1. Стандартные электродные потенциалы реакций (1) и (5) взяты из справочника [5]. Термодинамические характеристики реакций с участием фазы NiO_x рассчитаны автором.

В литературе приводятся надежные термодинамические параметры только для реакции образования NiO [6]. Термодинамические свойства оксида Ni₂O₃ в стандартном состоянии были установлены методами сравнительного расчета А.Ф. Капустинского и М.Х. Карапетьянца (цитируется по [7]). А.Ф. Капустинский предложил правило термохимической логарифмики, согласно которому теплота образования соединений

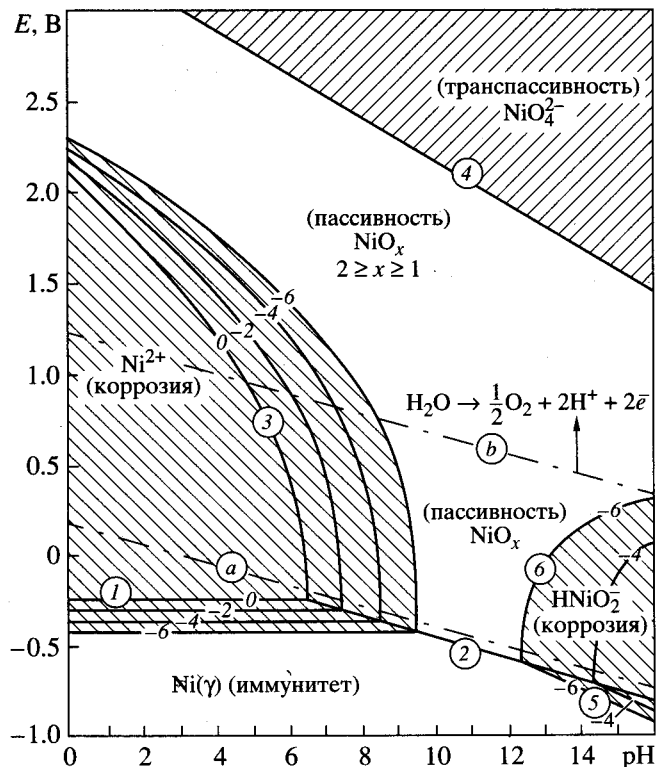


Рис. 1. Диаграмма рН–потенциал системы Ni–H₂O при 25°C, 1 атм (воздух) и a_i = 10⁰–10⁻⁶ М (негидратированная форма оксидов).

Таблица 1. Основные электрохимические равновесия в системе Ni-H₂O при 25°C

Номер линии на рис. 1	Электродная реакция	Равновесный потенциал, В
1	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}(\gamma)$	$-0.250 + 0.0295 \lg a_{\text{Ni}^{2+}}$
2	$\text{NiO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Ni}(\gamma) + \text{H}_2\text{O}$	$0.133 - 0.0591 \text{pH}$
3	$\text{NiO}_x + 2x\text{H}^+ + 2(1-x)e = \text{Ni}^{2+} + x\text{H}_2\text{O}$	*
4	$\text{NiO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$3.36 - 0.1182 \text{pH}$
5	$\text{HNiO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{Ni}(\gamma) + 2\text{H}_2\text{O}$	$0.677 - 0.0886 \text{pH} + 0.0295 \lg a_{\text{HNiO}_2^-}$
6	$\text{HNiO}_2^- + (3-2x)\text{H}^+ + 2(1-x)e = \text{NiO}_x + (2-x)\text{H}_2\text{O}$	**

$$* \frac{0.806x^2 - 0.673x - 0.0591x \text{pH} - 0.0295 \lg a_{\text{Ni}^{2+}}}{(1-x)}$$

$$** \frac{0.677 + 0.673x - 0.806x^2 - 0.0295(3-2x) \text{pH} + 0.0295 \lg a_{\text{HNiO}_2^-}}{(1-x)}$$

данного элемента с различными элементами данной подгруппы периодической системы при отнесении к одному грамм-эквиваленту может рассматриваться как линейная функция логарифма порядкового номера этих элементов. М.Х. Карапетьянц также установил, что линейная связь наблюдается и между значениями ΔH_T^0 и ΔG_T^0 однотипных соединений.

Для определения стандартной энергии Гиббса образования оксида Ni₂O₃ были выбраны однотипные соединения (оксиды переходных металлов) Fe₂O₃, Mn₂O₃, Cr₂O₃, V₂O₃ и Ti₂O₃ и их термодинамические характеристики [6]. Методом наименьших квадратов были рассчитаны аналитические зависимости между $\Delta H_{298}^0(\text{Me}_2\text{O}_3)$ и $\lg Z$ (Z – порядковый номер элемента):

$$\Delta H_{298}^0(\text{Me}_2\text{O}_3) = -(3273 \pm 318) + (2178 \pm 230) \lg Z, \quad \text{ккал/моль}, \quad (1)$$

и между $\Delta G_{298}^0(\text{Me}_2\text{O}_3)$ и $\Delta H_{298}^0(\text{Me}_2\text{O}_3)$:

Таблица 2. Энергии смешения Q_{ij} (кДж/моль) компонентов феррита (α -фазы) при 25°C

<i>i</i>	<i>j</i>		
	Fe	Ni	Cr
Fe	–	6.4	22
Ni	6.4	–	15.7
Cr	22	15.7	–

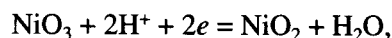
$$\Delta G_{298}^0(\text{Me}_2\text{O}_3) = (24 \pm 3) + (1.00 \pm 0.01) \Delta H_{298}^0(\text{Me}_2\text{O}_3), \quad \text{ккал/моль}. \quad (2)$$

По уравнениям (1) и (2) было найдено, что для реакции образования из элементов $\Delta H_{298}^0(\text{Ni}_2\text{O}_3) = -113.9$ ккал/моль, $\Delta S_{298}^0(\text{Ni}_2\text{O}_3) = -60.8$ ккал/моль град и $\Delta G_{298}^0(\text{Ni}_2\text{O}_3) = -95.8$ ккал/моль.

Энергию Гиббса фазы NiO_x ($x \geq 1$) оценивали по интерполяционной формуле Лагранжа [8], используя термодинамические данные для NiO [6] и Ni₂O₃:

$$\Delta G_{298}^0(\text{NiO}_x) = -367047x + 155617x^2, \quad \text{Дж}, \quad (3)$$

где x – степень окисленности никеля. По уравнению (3) были рассчитаны равновесные потенциалы электродных реакций (2)–(4) и (6) (табл. 1). Стандартный потенциал реакции (4) перехода никеля в транспассивное состояние до сих пор точно не установлен. По данным [5], он выше 1.8 В. В настоящей работе он оценен как стандартный потенциал реакции



а энергия Гиббса реакции образования NiO₃ рассчитана по уравнению (3).

Как видно из рис. 1, во всей области потенциалов и pH раствора пассивационная пленка на никеле однородна и однофазна, что соответствует данным рентгенографических исследований и электронной микроскопии никелевого электрода [3].

Сплавы системы железо–никель были исследованы во многих работах, однако до сих пор не существует единого мнения относительно фазо-

Таблица 3. Энергии смешения Q_{ij} (кДж/моль) компонентов аустенита (γ -фазы) при 25°C

i	j				
	Fe	Ni	Cr	Mo	Ti
Fe	–	1.2	5.245	–5.0	–22.0
Ni	1.2	–	1.825	–9.485	–167
Cr	5.245	1.825	–	19.59	12.5
Mo	–5.0	–9.485	19.59	–	45.0
Ti	–22.0	–167	12.5	45.0	–

вых соотношений в области низких температур. Основная причина этого – возникающие экспериментальные трудности. По данным [9], при 25°C в системе Fe–Ni существует область твердых растворов никеля в железе (α -фаза), область твердых растворов железа в никеле (γ -фаза) и три интерметаллидные фазы: Fe_3Ni , $FeNi$ и $FeNi_3$.

Термодинамические свойства твердых металлических растворов в данной работе определены в рамках обобщенной модели регулярного раствора [10].

Энергии смешения компонентов феррита и аустенита (однопараметрическое приближение) представлены в табл. 2 и 3. Энергии Гиббса фазовых превращений элементов (табл. 4) рассчитаны по данным [11]. Теплоты и энтропии образования интерметаллических соединений оценены по формулам Миедемы и Истмена [8].

Результаты расчетов фазовых равновесий в системе Fe–Ni–O при 25°C приведены на рис. 2. Химическое сродство к кислороду железа намного выше, чем у никеля: фазовые равновесия α -фазы и интерметаллидов Fe_3Ni , $FeNi$ и $FeNi_3$ со смешанной шпинелью $(Fe_{1-x}Ni_x)Fe_2O_4$ (области I–VIII) включают фазу практически чистого магнетита (Fe_3O_4). Феррит никеля реально входит в состав оксидной фазы только в области равновесий с γ -фазой – твердым раствором железа в никеле. Так, трехфазному равновесию γ -фаза– $(Fe_{1-x}Ni_x)Fe_2O_4$ –NiO соответствует состав шпинельной фазы $x_{Fe_3O_4} \approx 0.763$; $x_{NiFe_2O_4} \approx 0.237$. В расчетах шпинель–твердый раствор Fe_3O_4 и $NiFe_2O_4$ принят как идеальный раствор [12].

Исходя из анализа фазовой диаграммы железо–никель–кислород (рис. 2), диаграмм рН–потенциал железа и никеля (рис. 1) был установлен вид и рассчитаны химические и электрохимические равновесия в системе Fe–Ni–H₂O при 25°C. Результаты расчетов приведены на рис. 3 и в табл. 5.

Таблица 4. Изменения стандартной свободной энергии Гиббса фазовых превращений переходных металлов ΔG_{tr}^0 при 25°C

Уравнение фазового перехода	ΔG_{tr}^0 , Дж/моль
Fe (о. ц. к., α) \longleftrightarrow Fe (г. ц. к., γ)	4557.3
Ni (о. ц. к., γ) \longleftrightarrow Ni (г. ц. к., α)	4180.5
Cr (о. ц. к., α) \longleftrightarrow Cr (г. ц. к., γ)	10647.0
Mo (о. ц. к., α) \longleftrightarrow Mo (г. ц. к., γ)	10647.1
Ti (г. п. у.) \longleftrightarrow Ti (о. ц. к., α)	5473.1
Ti (г. п. у.) \longleftrightarrow Ti (г. ц. к., α)	3347.2

На диаграмме рН–потенциал системы Fe–Ni–H₂O в области I термодинамически устойчивы все возможные структурные составляющие железо–никелевых сплавов: α -фаза (твердый раствор никеля в железе), Fe_3Ni , $FeNi$, $FeNi_3$ и γ -фаза (твердый раствор железа в никеле), которые при переходе от области I к области V будут последовательно подвергаться самопроизвольному селективному растворению железа. В области VI термодинамически устойчивы только свободные ионы Ni^{2+} и Fe^{2+} ; последние в области XVI окисляются до Fe^{3+} .

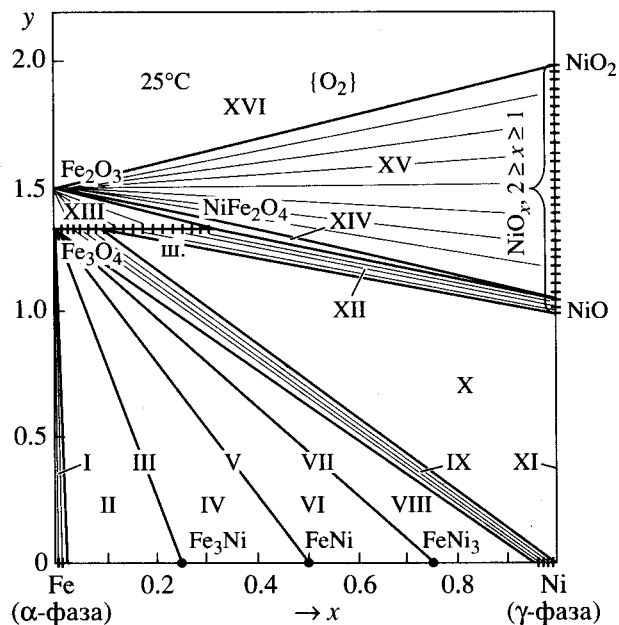
**Рис. 2.** Фазовая диаграмма системы Fe–Ni–O при 25°C: I – α -фаза + ш. $(Fe_{1-x}Ni_x)Fe_2O_4$; II – α -фаза + Fe_3Ni + ш.; III – Fe_3Ni + ш.; IV – Fe_3Ni + $FeNi$ + ш.; V – $FeNi$ + ш.; VI – $FeNi$ + $FeNi_3$ + ш.; VII – $FeNi_3$ + ш.; VIII – $FeNi_3$ + γ -фаза + ш.; IX – γ -фаза + ш.; X – γ -фаза + ш. + NiO; XI – γ -фаза + NiO; XII – ш. + NiO_x; XIII – Fe_2O_3 + ш.; XIV – Fe_2O_3 + $NiFe_2O_4$ + NiO_x; XV – Fe_2O_3 + NiO_x; XVI – Fe_2O_3 и NiO₂ + {O₂}.

Таблица 5. Основные химические и электрохимические равновесия в системе Fe–Ni–H₂O при 25°C, 1 атм (воздух) и $a_i = 1$ М

Номер линии на рис. 3	Электродная реакция	Равновесный потенциал, В, или рН раствора
1	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}(\alpha); a_{\text{Fe}(\alpha)} \approx 0.995$	–0.440
2	$\text{FeNi} + 2\text{Fe}^{2+} + 4e = \text{Fe}_3\text{Ni}$	–0.438
3	$\text{FeNi}_3 + 2\text{Fe}^{2+} + 4e = 3\text{FeNi}$	–0.417
4	$3\text{Ni}(\gamma) + \text{Fe}^{2+} + 2e = \text{FeNi}_3; \alpha_{\text{Ni}(\gamma)} \approx 0.974$	–0.408
5	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}(\gamma); \alpha_{\text{Ni}(\gamma)} = 1$	–0.250
6	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8e = 3\text{Fe}(\alpha) + 4\text{H}_2\text{O}; a_{\text{Fe}(\alpha)} \approx 0.995$	–0.092 – 0.0591 рН
7	$3\text{FeNi} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 16\text{H}^+ + 16e = 3\text{Fe}_3\text{Ni} + 8\text{H}_2\text{O}$	–0.090 – 0.0591 рН
8	$3\text{FeNi}_3 + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 16\text{H}^+ + 16e = 9\text{FeNi} + 8\text{H}_2\text{O}$	–0.075 – 0.0591 рН
9	$9\text{Ni}(\gamma) + \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8e = 3\text{FeNi}_3 + 4\text{H}_2\text{O}; a_{\text{Ni}(\gamma)} \approx 0.974$	–0.068 – 0.0591 рН
10	$3(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{\text{ш.}} + 8\text{H}^+ + 8e = 3\text{Ni}(\gamma) + 2(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{ш.}} + 4\text{H}_2\text{O}; a_{\text{Ni}(\gamma)} \approx 1; a(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{\text{ш.}} \approx 0.237; a(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{ш.}} \approx 0.763$	0.133 – 0.0591 рН
11	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0.2340 – 0.0591 рН
12	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e = 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.9524 – 0.2364 рН
13	$\text{NiO}_x + 2x\text{H}^+ + 2(1-x)e = \text{Ni}^{2+} + x\text{H}_2\text{O}$	См. табл. 1
14	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e = 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.713 – 0.1773 рН
15	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0.771
16	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	рН –0.32
17	$2\text{FeO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 6e = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	2.220 – 0.0985 рН
18	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2.200 – 0.1577 рН
19	$\text{NiO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	3.36 – 0.1182 рН
a	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2; P_{\text{H}_2} = 10^{-4}$ атм (0.01 об. % воздуха)	0.186 – 0.0591 рН
b	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}; P_{\text{O}_2} \approx 0.21$ атм	1.219 – 0.0592 рН

Области VII–X – области оксидной пассивации железоникелевых сплавов. Вплоть до чистого никеля ($x_{\text{Ni}(\gamma)} > 0.97$) первичная пассивационная пленка на сплавах представляет собой чистый магнетит (Fe_3O_4), и только при следах железа в никеле в шпинельной фазе появляется феррит никеля (NiFe_3O_4). Таким образом, пассивационные характеристики железоникелевых сплавов должны практически совпадать с характеристиками железа.

Диаграмма рН–потенциал сплава X18H10 – металлической матрицы классической аустенитной нержавеющей стали, представлена на рис. 4. Основные химические и электрохимические равновесия

в системе сплав X18H10–H₂O при 25°C приведены в табл. 6. В расчетах использованы данные систем Fe–Ni–H₂O и Fe–Cr–H₂O [13]. Активности компонентов в аустените определены по данным табл. 3 в рамках обобщенной теории “регулярных” растворов [10]. Энергии Гиббса перехода железа и хрома в γ -фазу приведены в табл. 4. В отличие от ферритного сплава X25 [13] аустенитный сплав X18H10 при низких температурах термодинамически устойчив: активности его компонентов меньше единицы.

На диаграмме рН–потенциал системы сплав X18H10–H₂O линии химических и электрохимических равновесий разграничивают 26 областей

Таблица 6. Основные химические и электрохимические равновесия в системе сплав X18H10–H₂O при 25°C, 1 атм (воздух) и $a_i = 1$ М

Номер линии на рис. 4	Электродная реакция	Равновесный потенциал, В, или pH раствора
1	$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}(\gamma); a_{\text{Cr}(\gamma)} \approx 0.67$	-0.963
2	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}(\gamma); a_{\text{Fe}(\gamma)} \approx 0.80$	-0.461
3	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0.408
4	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}(\gamma); a_{\text{Ni}(\gamma)} \approx 0.11$	-0.222
5	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0.771
6	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.330 – 0.1379 pH
7	$\text{NiO}_x + 2x\text{H}^+ + 2(1-x)e = \text{Ni}^{2+} + x\text{H}_2\text{O}$	См. табл. 1
8	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2.200 – 0.1577 pH
9	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}(\gamma) + 3\text{H}_2\text{O}; a_{\text{Cr}(\gamma)} \approx 0.67$	-0.596 – 0.0591 pH
10	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e = 2\text{Cr}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.081 – 0.1773 pH
11	$\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 4e = \text{Fe}(\gamma) + 2\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}; a_{\text{Fe}(\gamma)} \approx 0.80$	-0.179 – 0.1182 pH
12	$\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Fe}(\gamma) + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}; a_{\text{Fe}(\gamma)} \approx 0.80$	-0.439 – 0.0591 pH
13	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e = 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.953 – 0.2364 pH
14	$3(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{\text{ш.}} + 8\text{H}^+ + 8e = 3\text{Ni}(\gamma) + 2(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{ш.}} + 4\text{H}_2\text{O};$ $a_{\text{Ni}(\gamma)} \approx 0.11; a_{(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{\text{ш.}}} \approx 0.237; a_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{ш.}}} \approx 0.763$	0.154 – 0.0591 pH
15	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	0.234 – 0.0591 pH
16	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	pH 2.75
17	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e = 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.713 – 0.1773 pH
18	$2\text{CrO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.676 – 0.0591 pH
19	$\text{CrO}_2 + 4\text{H}^+ + e = \text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.163 – 0.2364 pH
20	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{CrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.630 – 0.1182 pH
21	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e = 2\text{CrO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.413 – 0.0886 pH
22	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	pH -0.32
23	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	pH 7.14
24	$2\text{FeO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 6e = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	2.220 – 0.0985 pH
25	$\text{NiO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	3.360 – 0.1182 pH

преобладания различных фаз системы: I – сплав X18H10 (γ -фаза–аустенит); II – γ -фаза + Cr^{2+} ; III – γ -фаза + Cr^{2+} , Fe^{2+} ; IV – γ -фаза + Cr^{3+} , Fe^{2+} ; V – γ -фаза + Cr_2O_3 + Fe^{2+} ; VI – Cr^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} ; VII – Cr_2O_3 + Fe^{2+} , Ni^{2+} ; VIII – шпинельная фаза (ш.) + Cr_2O_3 + Ni^{2+} ; IX – Ni^{2+} + Fe_2O_3 + Cr_2O_3 ; X – Fe_2O_3 + Cr^{3+} , Ni^{2+} ; XI – Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ; XII – Ni^{2+} +

+ CrO_2 + Fe_2O_3 ; XIII – Fe^{3+} , Ni^{2+} + CrO_2 ; XIV – Fe^{3+} , Ni^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; XV – Ni^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ + Fe_2O_3 ; XVI – γ -фаза + Cr_2O_3 ; XVII – γ -фаза + ш. $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)(\text{Cr}_{2-y}\text{Fe}_y)\text{O}_4]$; XVIII – ш. + NiO_x + Cr_2O_3 ; XIX – NiO_x + Cr_2O_3 + Fe_2O_3 ; XX – NiO_x + CrO_2 + Fe_2O_3 ; XXI – NiO_x + Fe_2O_3 + $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; XXII – NiO_x + Fe_2O_3 + CrO_4^{2-} ; XXIII – Fe^{3+} ,

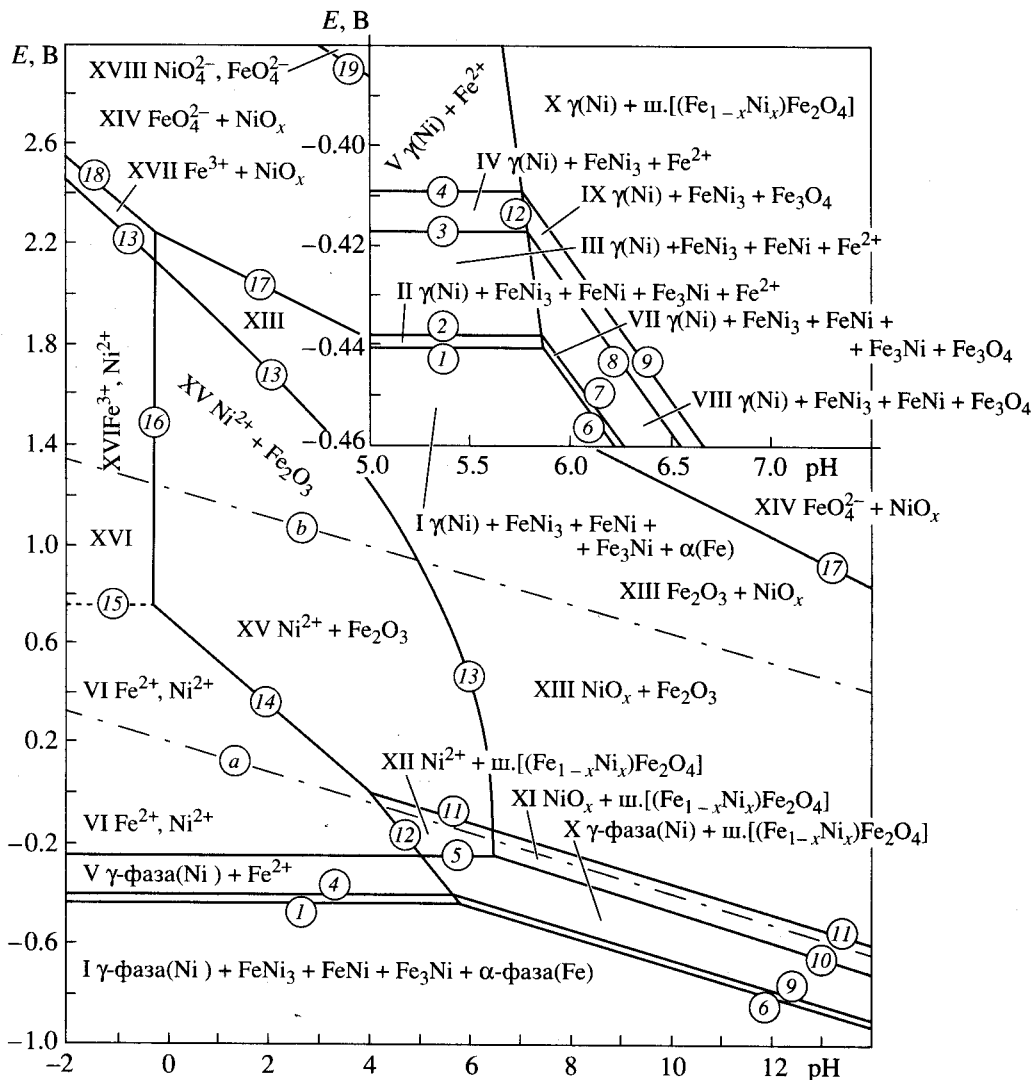
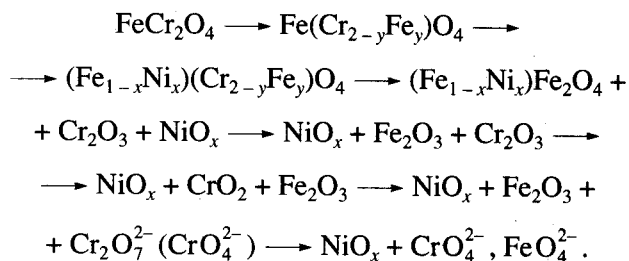


Рис. 3. Диаграмма pH–потенциал системы Fe–Ni–H₂O при 25°C, 1 атм (воздух) и $a_i = 1$ М (негидратированная форма оксидов).

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{NiO}_x$; XXIV – $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}; \text{FeO}_4^{2-} + \text{NiO}_x$; XXV – $\text{CrO}_4^{2-}, \text{FeO}_4^{2-} + \text{NiO}_x$; XXVI – $\text{CrO}_4^{2-}, \text{FeO}_4^{2-}, \text{NiO}_4^{2-}$.

Область I – область иммунитета; II – область селективной коррозии хрома; III и IV – области селективной коррозии железа и хрома; VI–XIII – области общей коррозии сплавов с возможной пассивацией отдельных компонентов. Образованию первичной оксидной пассивационной пленки на сплавах отвечают области XVI и XVII. По сравнению с железохромистыми сплавами [13] здесь несколько расширяется область равновесий γ -фазы со смешанной шпинелью $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)(\text{Cr}_{2-y}\text{Fe}_y)\text{O}_4$. Поскольку никель имеет к кислороду намного меньшее химическое сродство, чем железо и

хром, первая и вторая пороговые концентрации хрома в железо-хром-никелевых сплавах имеют ту же природу, что и на железохромистых сплавах [13]. Так, на сплаве X18H10 первичная пассивационная пленка должна соответствовать практически чистому хромиту железа FeCr_2O_4 . При анодной поляризации она будет трансформироваться по схеме:



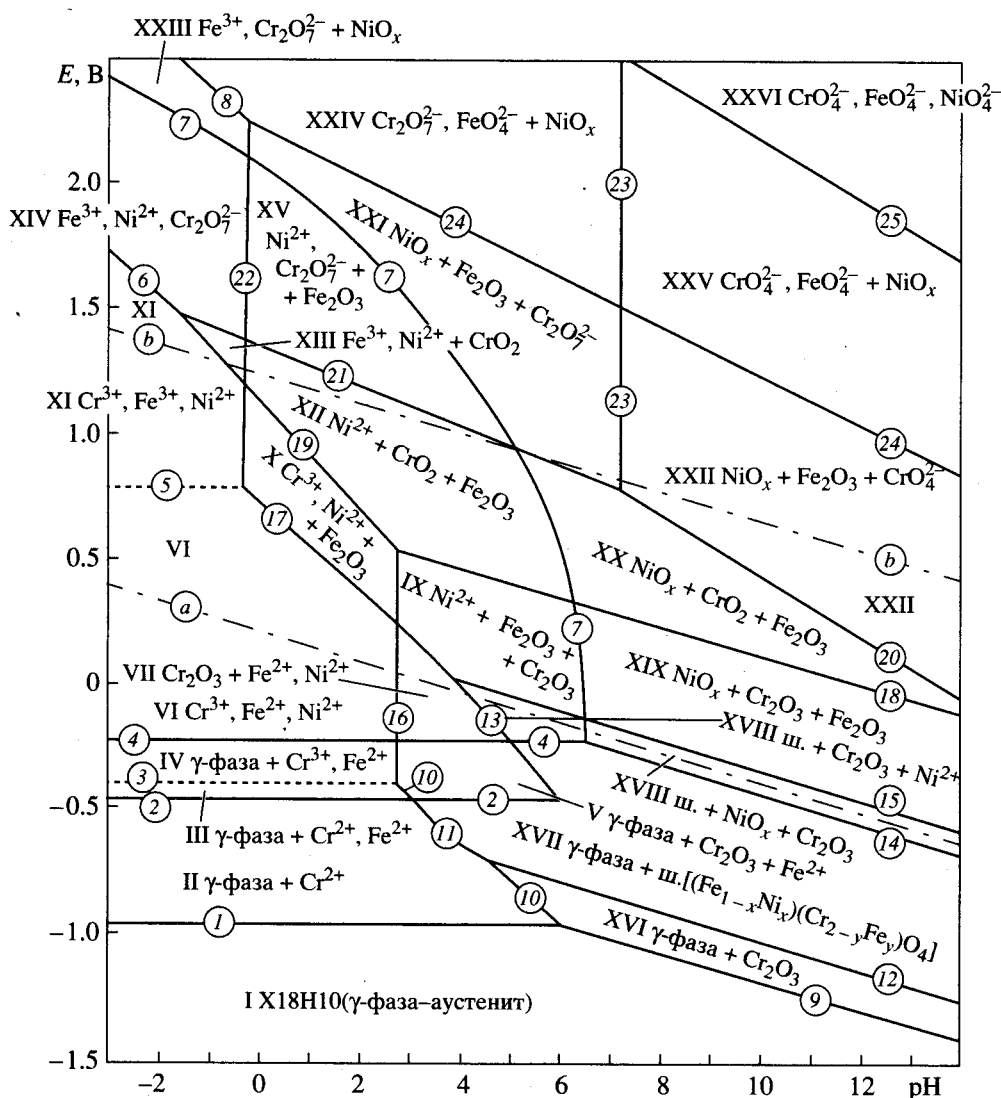


Рис. 4. Диаграмма pH–потенциал системы сплав X18Ni10–H₂O при 25°C, 1 атм (воздух) и $a_i = 1$ М (негидратированная форма оксидов).

Вероятность участия никеля в процессах перепассивации сплавов с образованием ионов NiO_4^{2-} практически исключается даже в щелочных средах.

Показано, что железоникелевые сплавы должны иметь такие же пассивационные характеристики, как железо, а сплав X18Ni10 – как железохромистый сплав X18.

ВЫВОДЫ

1. Уточнена диаграмма pH–потенциал системы Ni–H₂O. Показано, что во всей области пассивного состояния никеля пассивационная пленка на чистом никеле представляет собой фазу NiO_x , $2 \geq x \geq 1$.

2. Рассчитана диаграмма Fe–Ni–O при 25°C. Показано, что практически все железоникелевые сплавы характеризуются избирательным окислением железа.

3. Построены диаграммы pH–потенциал для общей системы Fe–Ni–H₂O и сплава X18Ni10–H₂O.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник химика / Под ред. Никольского Б.П. Т. III. М.-Л.: Химия, 1965. С. 773.
2. Новаковский А.М., Юфленд Н.Ю. // Защита металлов. 1977. Т. 13. № 1. С. 22.
3. Silverman D.C. // Corrosion (USA). 1981. V. 37. № 9. P. 546.
4. Богацкий Д.П. // Журн. общ. химии. 1951. Т. 21. № 1. С. 3.
5. Справочник по электрохимии / Под ред. Сухотина А.М. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1981. С. 448.

6. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия, 1975. С. 416.
7. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. С. 518.
8. Тюрин А.Г. // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 12. С. 1599.
9. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Справ. изд. / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1985. С. 184.
10. Тюрин А.Г. Моделирование термодинамических свойств растворов. Челябинск: Челяб. гос. ун-т, 1997. С. 74.
11. Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика сплавов железа. М.: Металлургия, 1984. С. 208.
12. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов. Л.: Химия, 1967. С. 304.
13. Тюрин А.Г. // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 3. С. 244.