

Электрохимическое и коррозионное поведение сплавов Ni-Re и их компонентов

В. В. Паршутин*, А. М. Парамонов, А. В. Коваль

*Институт прикладной физики, Молдавский государственный университет,
г. Кишинев, MD–2028, Молдова, *e-mail: vlad.parshutin40@mail.ru*

Поступила в редакцию 04.04.2025

После доработки 22.05.2025

Принята к публикации 29.05.2025

Исследована сравнительная коррозионная стойкость и электрохимическое поведение деформированных и отожженных сплавов Ni-Re и их компонентов в кислых, щелочных и нейтральных средах. Легирование никеля рением приводит к резкому упрочнению твердого раствора как в деформированном, так и в отожженном состоянии. Однако при этом уменьшается коррозионная стойкость сплава в 48%-й H₂SO₄, но возрастает в концентрированных HCl и HNO₃. Установлена диффузионно-миграционная природа предельного тока сплавов при анодной поляризации в растворах NaCl (как и при растворении Ni и Co). Деформированные металлы менее стойки, чем отожженные во всех средах.

Ключевые слова: коррозионная стойкость, никель-рениевые сплавы, деформированный сплав, отожженный сплав, испытания в агрессивных средах

УДК 621.9.047.7:669.018.8

<https://doi.org/10.52577/eom.2025.61.3.24>

ВВЕДЕНИЕ

Промышленное использование рения началось только с 1950–1960-х годов, хотя он был открыт супругами Ноддак еще в 1925 году. Он мало распространен в природе и производится в небольших количествах. Однако значение металла определилось не объемом его добычи и производства, а ролью в создании сплавов со свойствами, превосходящими свойства других материалов [1, 2]. Очень быстро рений нашел применение в электронике, электротехнике, в авиа- и ракетостроении [3–5], его используют и в нефтехимической промышленности в качестве катализатора.

В химической и электрохимической промышленности все чаще возникает потребность в литых материалах, обладающих коррозионной стойкостью в ряде агрессивных сред в сочетании с высокой прочностью [6, 7]. Двойные, тройные и с большим числом компонентов сплавы системы Ni-Re обладают высокой жаро-, вибро- и формоустойчивостью в сочетании с технологичностью [2]. Легирование никеля рением приводит к резкому упрочнению твердого раствора как в деформированном, так и в отожженном состояниях и дает возможность изготовления из этих сплавов полуфабрикатов в виде прутков, проволоки, пластин, ленты, фольги. Результаты проводимых исследований свойств рения и его сплавов показывают наличие возможностей для расширения их промышленного применения [8–10].

Цель работы – изучение анодного и коррозионного поведения как деформированных, так и отожженных сплавов Ni-Re и их компонентов в различных электролитах и агрессивных средах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы были изготовлены в Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН.

Для изготовления сплавов использовали порошковый рений чистотой 99,9%, дополнительно очищенный от легкоплавких и газообразных примесей плавкой в вакуумной дуговой печи; электролитический никель марки НЭ чистотой 99,9%, переплавленный в вакуумной дуговой печи. Все сплавы были изготовлены методом плавления в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере очищенного гелия при остаточном давлении 200–300 мм рт. ст. Сплавы изготавливали с использованием предварительно выплавленных лигатур. Каждый слиток переплавляли 3–4 раза, достигая равномерного состава по всему сечению. Однородность контролировали микроструктурным анализом и измерением твердости сплавов. Затем слитки отжигали при температуре 1000 °С в течение двух часов и прокатывали в холодную с промежуточными отжигами при той же температуре. Время выдержки составляло от полутора часов до 15 минут в зависимости от толщины образца.

Коррозионные испытания металлов проводили при комнатной температуре путем полного погружения образцов в различные агрессивные среды при доступе воздуха. Скорость коррозии рассчитывали по изменению веса образцов размерами $10 \times 20 \times 0,2$ мм, образцы шлифовали наждачной бумагой, выдерживали в течение суток в эксикаторе над свежeproкаленным CaCl_2 , а перед опытом обезжиривали в ацетоне и промывали дистиллированной водой. Время выдержки в кислотах не превышало часа, а в воде и растворах щелочи, хлористого натрия составляло 15 суток.

Анодные поляризационные кривые при малых токах снимали в потенциодинамическом режиме на плоских образцах без перемешивания со скоростью наложения потенциала 50 мВ/с. При больших плотностях тока потенциодинамические поляризационные кривые снимали на вращающемся дисковом электроде диаметром 3 мм со скоростью наложения потенциала 40 мВ/с. В обоих случаях потенциалы измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода с последующим пересчетом на нормальную водородную шкалу.

Все растворы приготовлены на дистиллированной воде из реактивов квалификации «ХЧ» и «ЧДА».

Для испытаний наряду с кислотами, растворами хлорида натрия и щелочи (NaOH) использовали кишиневскую водопроводную воду со следующим химическим составом, мг/л: CO_3^{2-} – 6; Ca^{2+} – 72,5; Mg^{2+} – 19,5; HCO_3^- – 98; SO_4^{2-} – 204; Cl^- – 57; K^+ – 9,8; Na^+ – 48,9; менее 0,1 Fe, при этом pH было в пределах 7,2–7,6; общая жесткость – 3,82 мг/экв. л, значение индекса Ланжелье равнялось –0,08, то есть вода характеризовалась состоянием, близким к равновесному. По суммарному содержанию хлорид- и сульфат-ионов (выше 150 мг/л) вода относится к сильноагрессивным средам [11].

Морфологию поверхности исследовали на сканирующем электронном микроскопе Mini-Sem и на электронном микроскопе Tesla BS-340. Состав поверхностных пленок определяли рентгеноструктурным анализом на универсальных дифрактометрах HZG-4B и ДРОН-3М (CoK_α и CuK_α -излучение, использовали обычную рентгеновскую дифракцию по схеме $\theta/2\theta$, а также геометрию скользящего луча).

В статье приводятся данные по деформированным металлам и металлам, подвергнутым отжигу. Следует иметь в виду, что сравнивать значения скоростей коррозии металлов в различных средах, приводимые в литературе, следует с осторожностью, поскольку использо-

вались металлы, полученные различными методами, разной чистоты, термической и механической обработки, с различной предварительной подготовкой поверхности исследуемых металлов, длительностью коррозионных испытаний, с различными составами растворов (концентрация, pH, наличие разных добавок к электролиту) и пр. [12, 13]. Известно, например, что по мере повышения чистоты рения снижаются его прочностные и увеличиваются пластические характеристики.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали (табл. 1), что никель в концентрированной H_3PO_4 и 48%-м растворе H_2SO_4 практически не корродирует. И в том, и в другом случае причина одна и та же: на поверхности металла образуется плотно сцепленная пленка, состоящая в основном из оксида NiO. В концентрированной HCl имеет место значительная коррозия металла. В концентрированной HNO_3 скорость коррозии деформированного металла более чем в 40 раз возрастает по сравнению с коррозией в HCl, а в растворе царской водки никель корродирует примерно в 4 раза медленнее, чем в HNO_3 , но на порядок быстрее, чем в HCl. В 20%-х растворах NaCl и NaOH (табл. 2) скорость коррозии металла незначительна.

Рений в растворе HCl, как и растворах двух других неокислительных кислот, достаточно устойчив (табл. 1). Следует отметить, что общая тенденция поведения рения в неокислительных кислотах, полученная нами, совпадает с данными [14], но наблюдаемые нами скорости коррозии выше, что, вероятно, обусловлено различной технологией обработки рения, неодинаковым содержанием примесей и условиями испытаний. Подобные явления отмечались и ранее [12]: наиболее устойчивым является литой рений, менее устойчив металлокерамический, а самый неустойчивый – порошковый.

В концентрированной HNO_3 рений корродирует с очень большой скоростью (табл. 1), хотя примерно в 2 раза меньшей, чем никель. В растворе царской водки скорость коррозии рения почти в 5 раз больше, чем в HCl, но в 35 раз медленнее, чем в HNO_3 . В воде, в растворах NaCl и NaOH рений значительно устойчивее никеля (табл. 2), хотя и тот достаточно стоек в этих растворах.

Легирование никеля рением приводит к резкому упрочнению твердого раствора как в деформированном, так и в отожженном состоянии (микротвердость деформированного никеля 100 кг/мм², сплава Ni-10Re – 240 кг/мм², а

Таблица 1. Влияние кислой среды на скорость коррозии металлов, г/(м²·ч) при $t = 20$ °С (числитель – деформированный, знаменатель – отожженный металл)

Металл	H ₂ SO ₄ (48%)	Концентрированная кислота			Царская водка 3 об. HCl + 1 об. HNO ₃
		H ₃ PO ₄ (85%)	HCl (38%)	HNO ₃ (68%)	
Ni	0/0	0/0	9,45/7,3	424,5/250,8	100,5/77,4
Re	0,225/0,17	0,45/0,31	1,2/0,9	226,05/154,1	6,25/4,02
Ni-5Re	0,38/0	0/0	8,05/4,1	33,0/19,2	22,4/14,3
Ni-10Re	0,45/0	0/0	7,95/4,6	27,0/17,5	28,6/25,6
Ni-20Re	0,9/0,5	0/0	1,9/1,1	237,3/164,0	314,0/215,0

Таблица 2. Влияние нейтральной и щелочной сред на скорость коррозии металлов, г/(м²·ч) при $t = 20$ °С (числитель – деформированный, знаменатель – отожженный металл)

Металл	Вода	NaCl (20%)	NaOH (20%)
Ni	$1,2 \times 10^{-3} / 0,81 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^{-3} / 2,2 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-3} / 2,4 \times 10^{-3}$
Re	$0,19 \times 10^{-3} / 0,13 \times 10^{-3}$	$1,56 \times 10^{-3} / 1,0 \times 10^{-3}$	$2,08 \times 10^{-3} / 1,2 \times 10^{-3}$
Ni-5Re	$1,15 \times 10^{-3} / 0,65 \times 10^{-3}$	$4,81 \times 10^{-3} / 1,41 \times 10^{-3}$	$4,83 \times 10^{-3} / 2,95 \times 10^{-3}$
Ni-10Re	$0,52 \times 10^{-3} / 0,34 \times 10^{-3}$	$4,78 \times 10^{-3} / 1,35 \times 10^{-3}$	$4,69 \times 10^{-3} / 2,8 \times 10^{-3}$
Ni-20Re	$0,17 \times 10^{-3} / 0,08 \times 10^{-3}$	$1,18 \times 10^{-3} / 0,59 \times 10^{-3}$	$1,83 \times 10^{-3} / 1,1 \times 10^{-3}$

отожженных – соответственно 55–60 кг/мм² и до 135 кг/мм²). Все сплавы системы Ni-Re пластичны и могут деформироваться в холодном состоянии. По мере легирования никеля рением наблюдается измельчение зерна твердого раствора [15]. Существенным образом легирование сказывается на коррозионном и электрохимическом поведении сплавов. Рентгенофазовые исследования показывают, что на не подверженном коррозии сплаве Ni-Re видны сильные линии никеля и значительно слабее – рения и несколько слабых неидентифицированных пиков. По данным электронографии, тоже видны в основном линии никеля и рения и несколько неидентифицированных пиков, в том числе сильные с $d = 1,57$ и $d = 0,75$.

В концентрированной H₃PO₄ сплавы Ni-Re и деформированные, и отожженные запассивированы и не корродируют (как никель), независимо от содержания в них рения, хотя коррозия самого рения в этой среде заметна (табл. 1). Пленка, покрывающая поверхность, достаточно тонка, так как видны риски, сформированные при прокатке пластины (рис. 1а). В 48%-й H₂SO₄ легирование никеля рением уменьшает коррозионную стойкость по сравнению с обоими компонентами сплава, при этом с увеличением содержания рения в сплаве скорость коррозии сплава возрастает (более чем в 2,5 раза у деформированного Ni-20Re по сравнению с Ni-5Re). На рентгенограммах деформированного сплава Ni-10Re видно уменьшение интенсивностей рефлексов никеля от плоскостей [311] и [111] и, наоборот, увеличение от плоскости [200] по сравнению с нетравленным сплавом. Появляются новые слабые рефлексы, скорее всего соответствующие сульфатгидрату NiSO₄·6H₂O и оксиду

ReO₂, но наблюдаются и два слабых неидентифицированных пика с $d = 2,928$ и $d = 3,458$. На электронограммах видны ослабленные линии никеля и рения и ряд неидентифицированных пиков, в том числе средней силы с $d = 1,43$, что, вероятнее всего, свидетельствует о наличии на поверхности оксида NiO ($d = 1,48$). Риски, оставшиеся на поверхности образца после прокатки, сглажены за счет растворения сплава, на поверхности видны продукты коррозии (рис. 1б).

В концентрированной HCl сплавы корродируют медленнее чистого никеля, особенно это заметно с увеличением концентрации легирующего компонента при содержании его, равном 20%, но скорость коррозии сплава чуть больше, чем у рения. При этом скорость растворения сплава Ni-10Re почти в 18 раз выше скорости, наблюдаемой в серной кислоте, на поверхности формируется заметная пленка продуктов коррозии (рис. 1в). В этом случае скорости коррозии сплавов Ni-5Re и Ni-10Re близки, но у сплава с 20% рения потери от коррозии почти в 4 раза меньше. На рентгенограммах деформированного сплава Ni-10Re заметно некоторое уменьшение интенсивности рефлексов Ni, по сравнению с нетравленным образцом, от плоскостей [311] и [200] и очень сильное – от плоскости [111]. Интенсивность рефлексов от плоскости [220] остается на прежнем уровне. Появляются новые рефлексы (на электронограммах также), свидетельствующие о формировании дополнительных фаз, по-видимому, гидроксилхлорида Ni₂Cl(OH)₃ и оксида ReO₃. Появление области высокого диффузионного фона (размытый максимум с $d = 2,617$ Å) свидетельствует об образовании

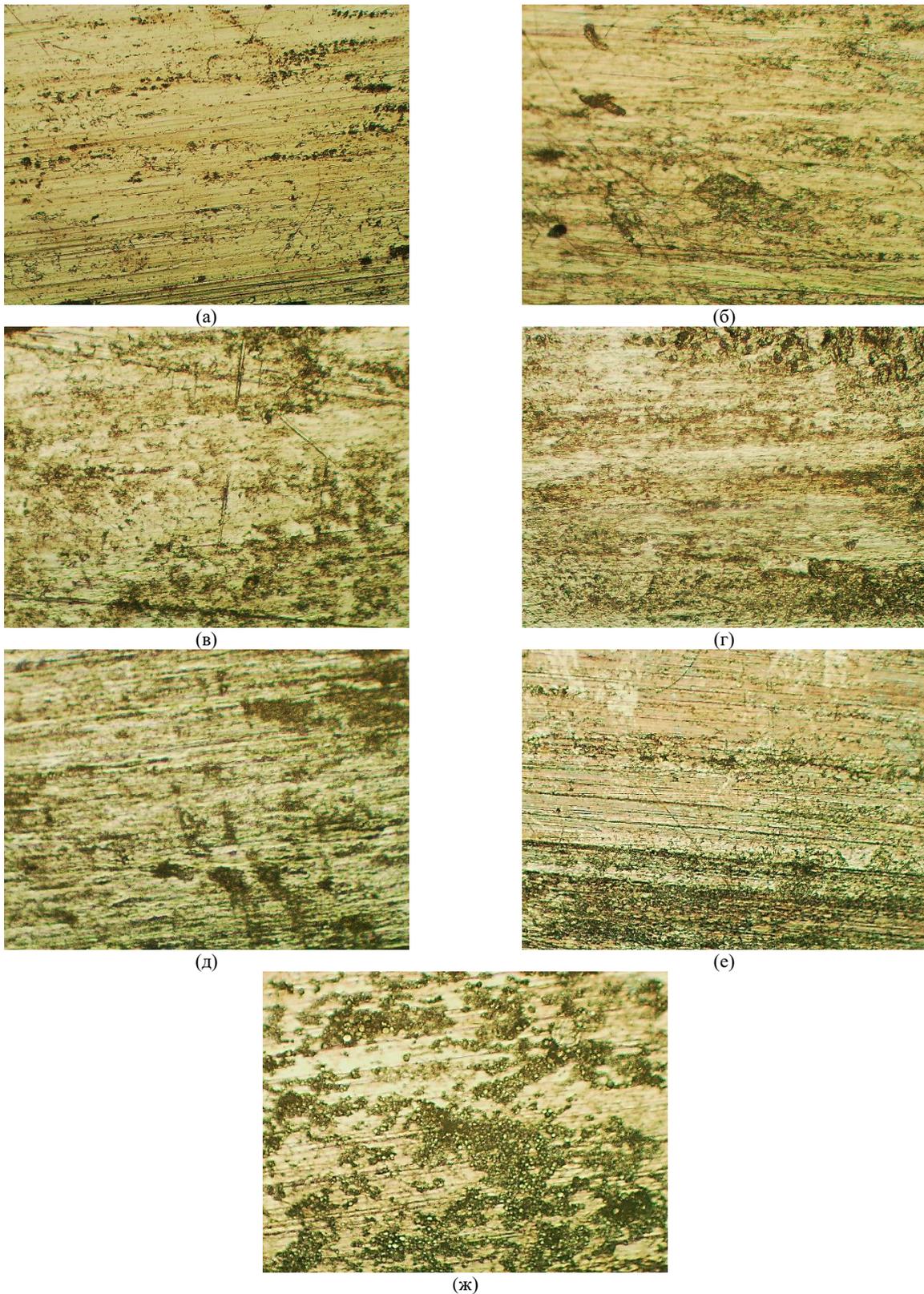


Рис. 1. Морфология прокорродировавшей поверхности сплавов Ni-10Re в следующих средах: (а) – H_3PO_4 (85%); (б) – H_2SO_4 (48%); (в) – HCl (38%); (г) – HNO_3 (68%); (д) – царская водка; (е) – 20% NaCl ; (ж) – 20% NaOH ($\times 320$).

аморфных фаз. Интенсивность рефлексов рения не меняется. Появился также неидентифицированный пик (больше, чем рефлексы рения) с $d = 1,343$.

В концентрированной HNO_3 влияние содержания рения в сплавах на их стойкость неоднозначно. При содержании 5 и 10% скорость

коррозии почти одинакова и значительно меньше, чем у нестойких в этой среде рения и особенно никеля. Однако при содержании рения 20% скорость коррозии резко возрастает, несколько превышая потери рения, но будучи все же в 1,8 раза меньше, чем у никеля. Потери от коррозии у сплавов очень высокие по

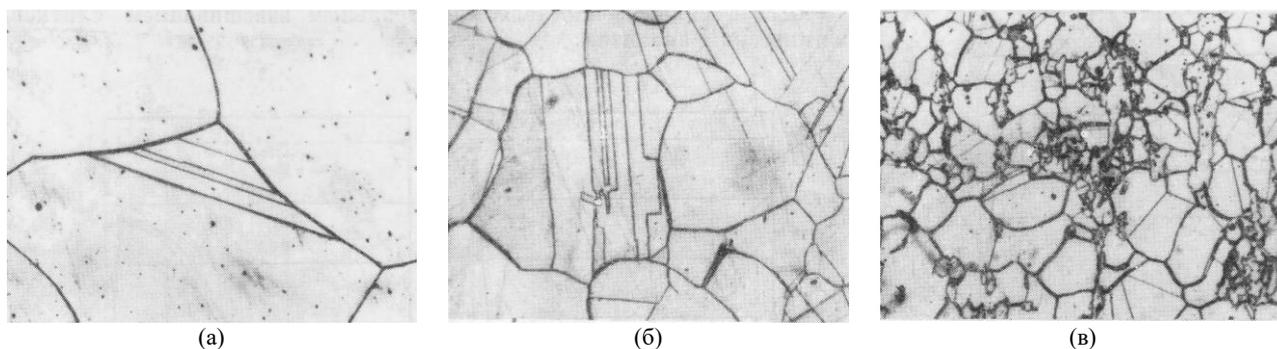


Рис. 2. Микроструктура сплавов системы Ni-Re в отожженном при 700⁰С состоянии: а – 5% Re; б – 10% Re; в – 20% Re ($\times 300$).

сравнению с коррозией в других кислотах. Как и в HCl, скорости растворения сплавов с 5 и 10% рения близки, однако у сплава Ni-20Re она почти на порядок выше, чему мы пока не находим объяснения. На сильно прокорродировавшей поверхности сплавов формируется пленка продуктов коррозии (рис. 1г). На рентгенограммах деформированного сплава Ni-10Re обнаружили заметное уменьшение интенсивности рефлексов Ni, по сравнению с нетравленным образцом, от плоскости [200] и очень сильное – от плоскости [111]. Интенсивности рефлексов от плоскостей [311] и [220] остаются без изменений. На прежнем уровне остаются и интенсивности рефлексов рения. Однако появляется область высокого диффузионного фона (интенсивность диффузионного пика выше, чем после травления в HCl), свидетельствующая о присутствии аморфных фаз. При малых углах размытый максимум имеет $d = 2,897 \text{ \AA}$.

В царской водке легирование рением в 3,2–4,5 раза повышает стойкость деформированных сплавов по сравнению с никелем, однако она все же заметно ниже, чем у рения в этой же среде. При этом с увеличением в сплаве содержания рения (более стойкого в царской водке, чем никель) скорость коррозии растет, что не находит пока объяснения. Быть может, это связано со структурой сплавов. Известно [15], что сплавы с содержанием рения до 30 вес. % представляют собой однофазный α -твердый раствор рения в никеле. Химических соединений в системе не обнаружено. При этом показано, что с повышением содержания рения в сплаве наблюдается увеличение постоянной решетки с 3,524 до 3,582 \AA . Сплавы в литом и деформированном состоянии обладают дендритной структурой, а после отжига характеризуются полиэдрической структурой твердого раствора. При этом по мере легирования никеля рением наблюдается измельчение зерна. Это хорошо видно на рис. 2, на котором представлена микроструктура сплавов с различным содержанием рения. На прокорродировавшей поверхности сплавов

формируется заметная пленка продуктов коррозии (рис. 1д). На рентгенограммах сплава Ni-10Re почти исчезают рефлексы Re (на электронограммах еще видны четче), по сравнению с нетравленным образцом обнаруживается очень сильное уменьшение интенсивностей рефлексов Ni от плоскостей [311] и [220], но зато довольно значительное увеличение от плоскостей [200] и [111]. Появляются новые рефлексы, которые можно отнести к гидроксилхлориду $\text{Ni}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, гидроксидгидрату $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гидроксиду $\text{Ni}(\text{OH})_2$ или оксиду Ni_2O_3 , а также нитратгидратам $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Соединений рения не обнаружено. Формируется область высокого диффузионного фона (интенсивность диффузионного пика выше, чем при травлении в HNO_3 , а особенно в HCl), свидетельствующая о наличии на поверхности аморфных фаз. Размытый максимум имеет $d = 3,83 \text{ \AA}$. Электронограммы указывают на появление только гидроксилхлорида $\text{Ni}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$.

Скорости коррозии сплавов в воде, в растворах NaCl и NaOH значительно меньше наблюдаемых в кислотах (табл. 2). В воде скорость коррозии всех металлов самая минимальная. При этом интересно отметить, что чем больше в сплаве рения, тем он меньше корродирует во всех средах. При этом видно, что никель корродирует в 20%-м NaCl несколько сильнее, чем в 20%-м NaOH, а рений – наоборот. Следует отметить, что во всех случаях скорость коррозии деформированных металлов выше, чем отожженных. После коррозии в растворе 20%-го NaCl, несмотря на наличие продуктов коррозии, на прокорродировавшей поверхности достаточно заметны риски от прокатки (рис. 1е). Однако в 20%-м NaOH продуктов коррозии на поверхности значительно больше, они полностью закрывают риски (рис. 1ж).

При этом поляризационные кривые анодного растворения сплава Ni-10Re, приведенные на рис. 3, показывают, что деформирование сплавов приводит к их растворению при более отрица-

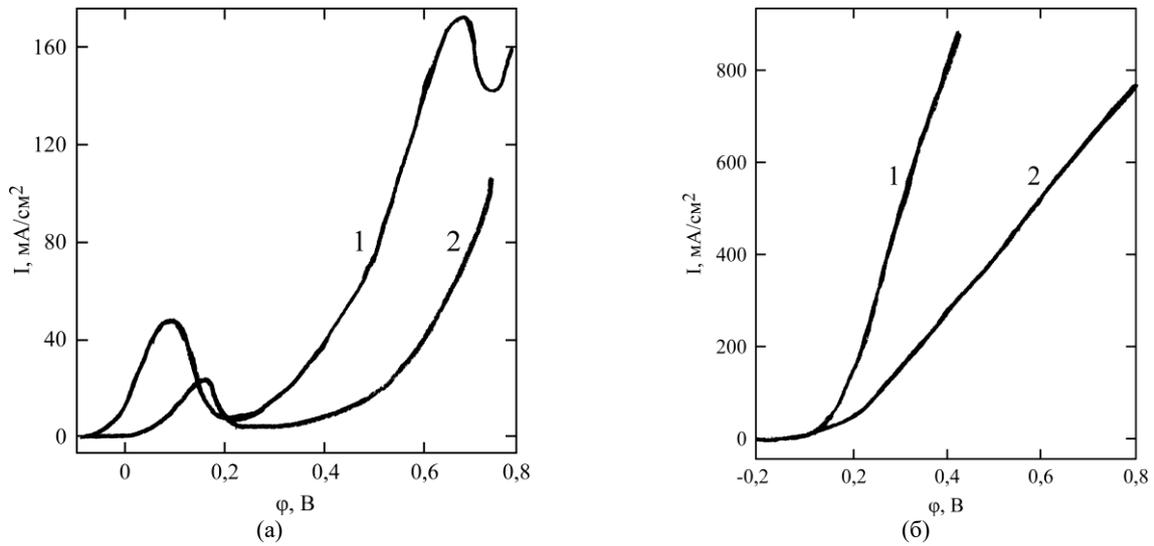


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения сплава Ni-10Re в 48%-й H_2SO_4 (а) и 20%-м NaCl (б) в деформированном (1) и отожженном (2) виде.

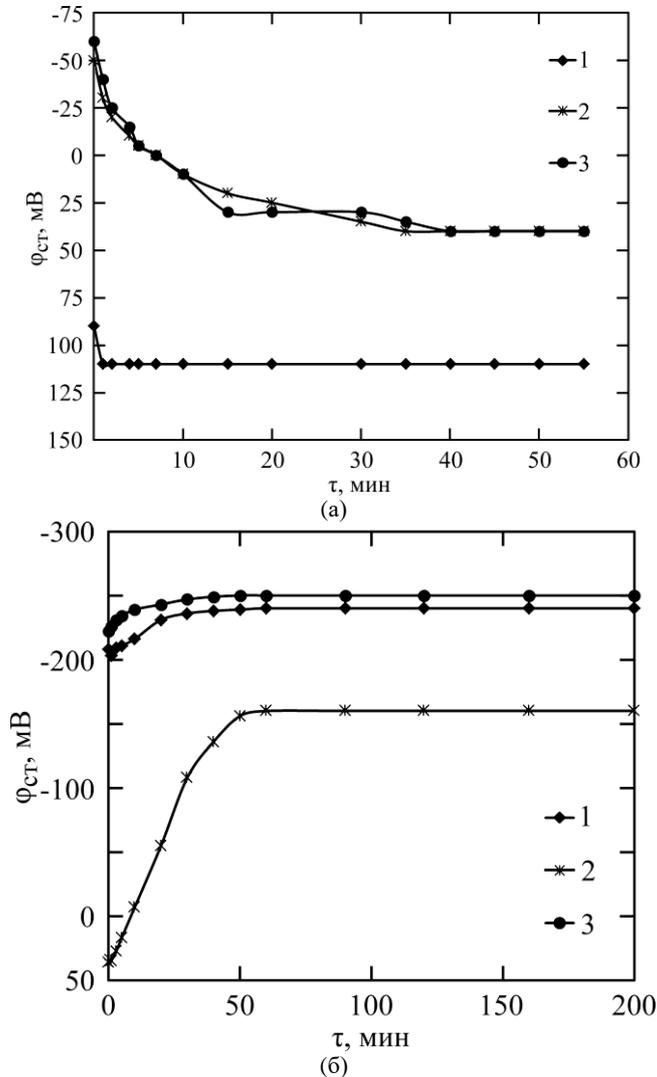


Рис. 4. Изменение стационарных потенциалов во времени в 48%-й H_2SO_4 (а) и 20%-м NaCl (б) деформированных металлов: 1 – рений; 2 – никель; 3 – Ni-10Re.

тельных потенциалах, чем отожженных и в 20%-м NaCl, и в 48%-й H_2SO_4 .

Стационарные потенциалы рения в 48%-й H_2SO_4 лежат в положительной области (рис. 4а). В момент погружения потенциал равен +90 мВ,

он очень быстро сдвигается еще положительнее до +110 мВ и потом остается постоянным с увеличением времени выдержки. Потенциалы никеля и сплава Ni-10Re лежат отрицательнее, чем потенциал рения, в момент погружения

образца в среду они соответственно равны -50 и -60 мВ и сдвигаются в положительную область с увеличением времени выдержки, при этом примерно через 7 минут потенциалы никеля и сплава становятся практически равными.

В растворе NaCl стационарный потенциал никеля в момент погружения образца в среду равен $+36$ мВ, в течение 50 минут он резко сдвигается в отрицательную сторону до значения -156 мВ, почти не изменяясь с последующим увеличением времени выдержки. Потенциалы рения и сплава Ni-10Re имеют более отрицательные значения. Так, в момент погружения образца в среду они соответственно равны -208 и -222 мВ. С увеличением времени экспозиции до 40 минут они сдвигаются в отрицательную сторону, оставаясь практически постоянными с последующим ростом времени выдержки.

Судя по потенциодинамическим поляризационным кривым, рений начинает растворяться в 48%-й H_2SO_4 при потенциале, близком к $1,0$ В, значительно более положительном, чем потенциалы активного растворения никеля и сплавов Ni-Re (рис. 5а). На поляризационной кривой анодного растворения никеля наблюдаются участки активного растворения, активно-пассивного перехода, пассивная и транспассивная области. Активное растворение начинается при потенциале примерно $-0,15$ В, ток в максимуме достигает 100 мА/см². На участке активного растворения никель переходит в раствор в виде двухвалентного иона Ni^{2+} (определен с помощью диметилглиоксима). В области потенциалов $0,0-0,35$ В (активно-пассивный переход) спад тока обусловлен образованием на поверхности металла пористой пленки, состоящей из NiO (рентгенофазовый анализ дает четкие линии оксида). Снижение тока в области потенциалов $0,35-0,8$ В обусловлено тем, что пленка, перекрывая всю поверхность, визуалью становится более плотной и менее пористой – ток не превышает $20-30$ мА/см². Пленка в основном содержит оксид NiO (частично окисленный до Ni_3O_4) и небольшое количество Ni(OH)₂. Ток в области пассивации падает только в $3,5-5$ раз по сравнению с пиком активного растворения. Эта область характеризуется образованием относительно толстых пленок и большими анодными токами (десятки–сотни мА/см²) в отличие от истинной пассивности с образованием тонких беспористых защитных пленок и очень малыми анодными токами (от сотой до нескольких десятых А/м²).

Положительнее $0,8$ В начинается транспассивное растворение никеля. Как и в области активного растворения, он переходит в раствор в

виде Ni^{2+} , поверхность же в этом случае приобретает слабую серо-зеленую окраску. Пленка отслаивается от поверхности, ее толщина по визуальным наблюдениям значительно больше, чем в пассивной области. Вблизи электрода раствор имел слабо-зеленую окраску, что говорит об образовании растворимых соединений никеля. Рентгенофазовый анализ свидетельствует о том, что в этом случае формируется пленка моноклинной $\beta-NiSO_4 \cdot 6H_2O$. Есть сведения, что защитное действие пленки в этой области потенциалов снижается под влиянием анионов, что и приводит к транспассивному растворению [16]. Одновременно мы наблюдали выделение кислорода.

Потенциодинамические поляризационные кривые сплавов в H_2SO_4 имеют сложную форму с двумя пиками (рис. 5а). Активное растворение начинается при потенциалах несколько более положительных, чем у никеля. Первый пик соответствует растворению никеля (он тем ниже, чем меньше его в сплаве), который переходит в раствор в виде Ni^{2+} . В области активного растворения на рентгенограммах фиксируется усиление рефлексов рения и уменьшение – никеля, что также свидетельствует о вытравливании с поверхности образца никеля и накоплении рения, тем более что в растворе рений практически не обнаруживается. Морфология поверхности представлена на рис. 6а.

Активно-пассивный переход на сплавах Ni-Re начинается примерно при тех же потенциалах, что и у Ni. Падение тока обуславливается образованием на поверхности пористой пленки, состоящей из NiO. Однако пассивная область с увеличением содержания рения в сплаве становится более протяженной, а токи – меньше. На поверхности сплавов, поляризованных при тех же потенциалах, образуется уже плотная беспористая пленка продуктов анодного растворения (рис. 6б). Она содержит в основном оксид NiO, частично окисляющийся до Ni_3O_4 , и небольшое количество Ni(OH)₂, как и пассивная пленка на никеле. На рентгенограммах имеется несколько пиков, идентифицировать которые не удалось. С последующим увеличением потенциала возникают многочисленные пробои пленки (рис. 6в), приводящие к росту тока. В транспассивной области, несколько смещенной в положительную сторону по сравнению с активным растворением рения, дефектов пленки становится еще больше (рис. 6г). Временами она отслаивается от поверхности, визуалью ее толщина больше, чем у пленки, образующейся в пассивной области. В этом случае наряду с переходом Ni в раствор в виде Ni^{2+} наблюдается растворение Re с образо-

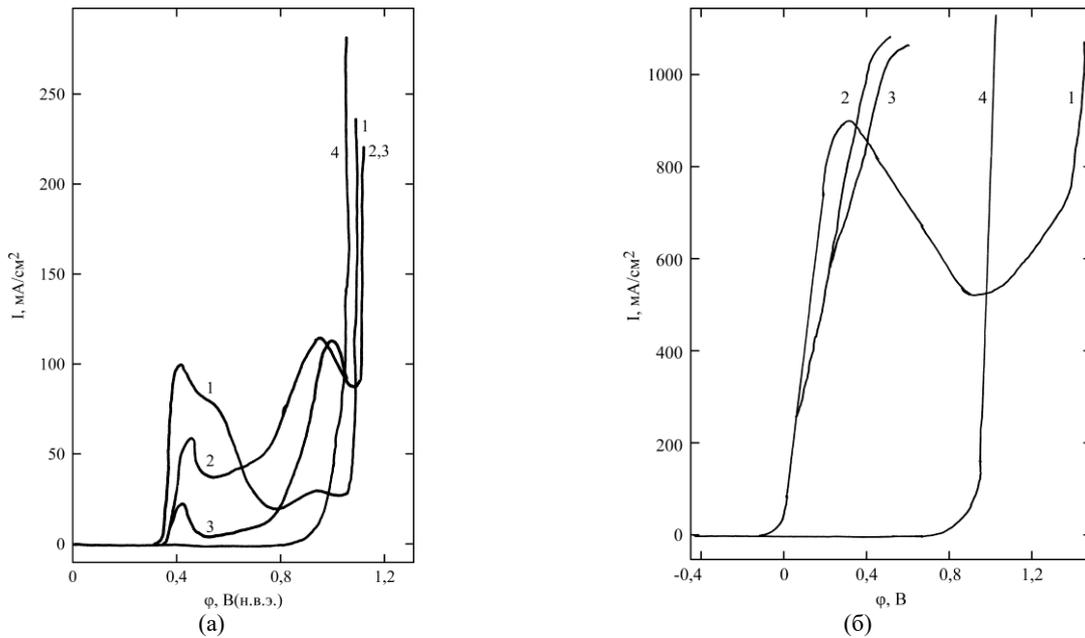


Рис. 5. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения в 48%-й H₂SO₄ (а) и 20%-м NaCl (б) деформированных металлов: 1 – Ni; 2 – Ni-10Re; 3 – Ni-20Re; 4 – Re.

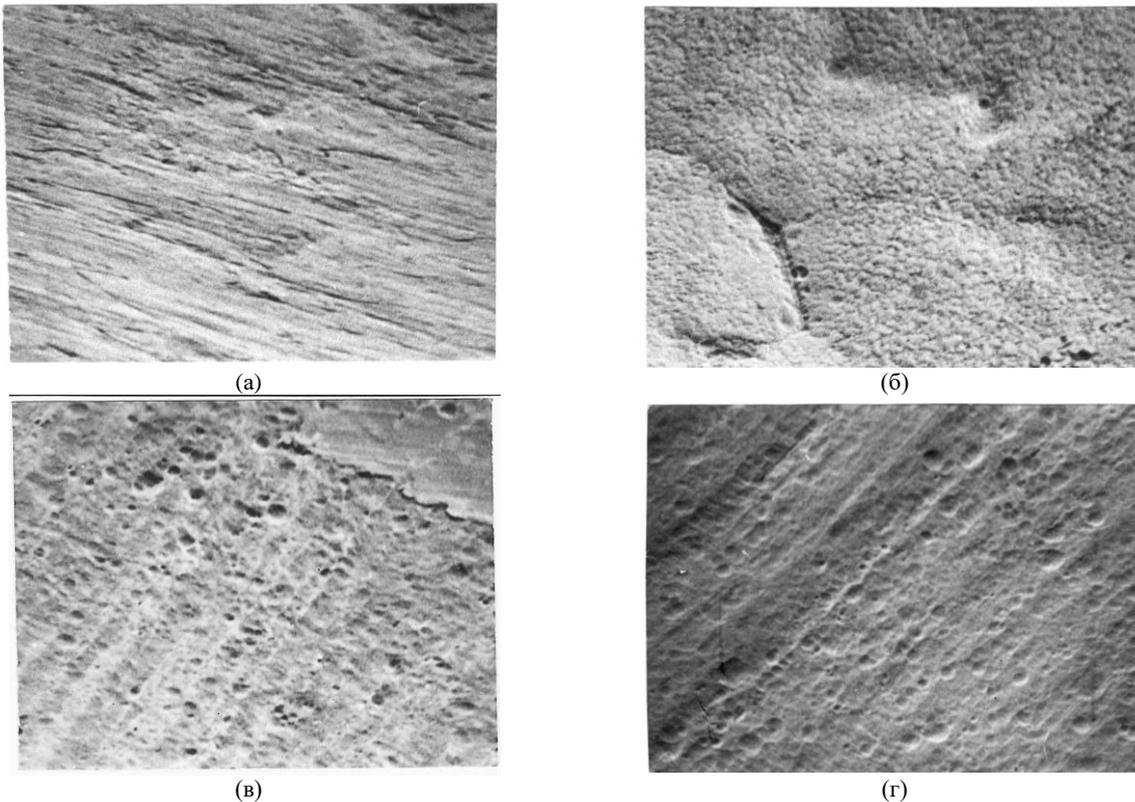


Рис. 6. Морфология поверхности деформированных сплавов Ni-10Re в 48%-й H₂SO₄ при потенциалах, В: (а) – 0,4; (б) – 0,6; (в) – 0,90; (г) – 1,18 ($\times 1000$).

ванием перрената. Одновременно происходит выделение кислорода.

Потенциодинамические поляризационные кривые показывают, что активное растворение сплавов Ni-Re в 20%-м NaCl осуществляется примерно при тех же значениях потенциалов, что и при поляризации в H₂SO₄ (рис. 5б), но при несколько более положительных потенциалах, чем идет активное растворение никеля. Достижимые при этом плотности тока более чем на

порядок превышают наблюдаемые в H₂SO₄. При указанных плотностях токов и значениях потенциалов пассивационные ограничения еще не проявляются, как это видно на никеле, хотя в раствор переходит практически только никель. После достижения плотностей тока примерно 600 mA/cm² начинает сказываться содержание в сплаве: чем его больше, тем при более положительных потенциалах происходит его растворение. Визуальные наблюдения показы-

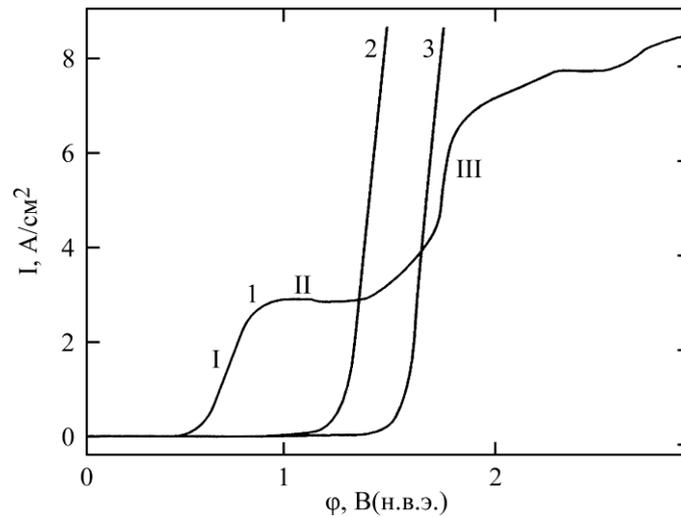


Рис. 7. Потенциодинамические анодные кривые никеля при частоте вращения диска 2000 об/мин в электролитах (г/л): 1 – NaCl 100; 2 – NaOH 100; 3 – смешанный раствор (NaCl 100 + NaOH 100). Определение областей I, II, III – в тексте.

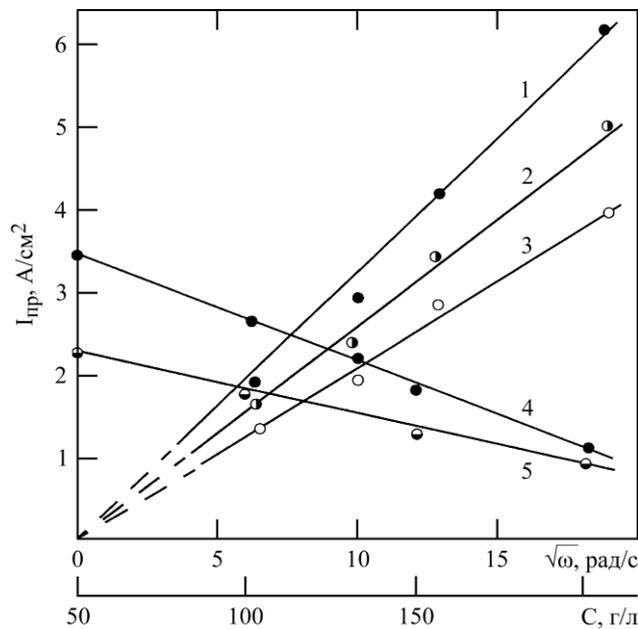


Рис. 8. Влияние частоты вращения никелевого электрода на предельный ток при потенциале 1,3 В в растворе NaCl, г/л: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150, а также концентрации NaCl при потенциале 1,0 В и частоте вращения, об/мин: 4 – 0; 5 – 2000.

вают, что на поверхности сплавов при анодном растворении в хлористом натрии пассивные пленки более рыхлые и непрочные в отличие от пленок, образованных в 48%-й H_2SO_4 .

Растворение рения в растворе хлористого натрия начинается примерно при тех же значениях потенциала, что и в 48%-й H_2SO_4 .

Из исследований, проведенных на вращающемся дисковом электроде (рис. 7), видно, что на анодной кривой Ni в NaCl (рис. 7, кривая 1) наблюдаются характерные области, соответствующие активному растворению (I), предельному току (II) и транспассивному растворению (III). Поведение никеля в этих условиях аналогично поведению кобальта [17], только токи в пассивной области меньше, чем у кобальта. Величина предельного тока заметно растет с увеличением частоты вращения дискового электрода (рис. 8, кривые 1–3) и в меньшей

степени падает с повышением концентрации хлорида натрия (рис. 8, кривые 4, 5). Наблюдается линейная зависимость между предельным током и концентрацией соли и корнем квадратным из частоты вращения электрода (ω).

При больших концентрациях соли (50–100) и особенно при 150–200 г/л решающее значение приобретает отвод продуктов реакции от поверхности анода. Если скорость отвода недостаточна, то на поверхности в области предельного тока образуется солевая пленка, ограничивающая скорость растворения металла. В области активного растворения поверхность никеля серая, травленная, в то время как при диффузионных ограничениях и в транспассивной области кристаллографическая неоднородность поликристаллического металла не проявляется (рис. 9) и поверхность под пленкой блестящая, полированная. При концентрации соли более

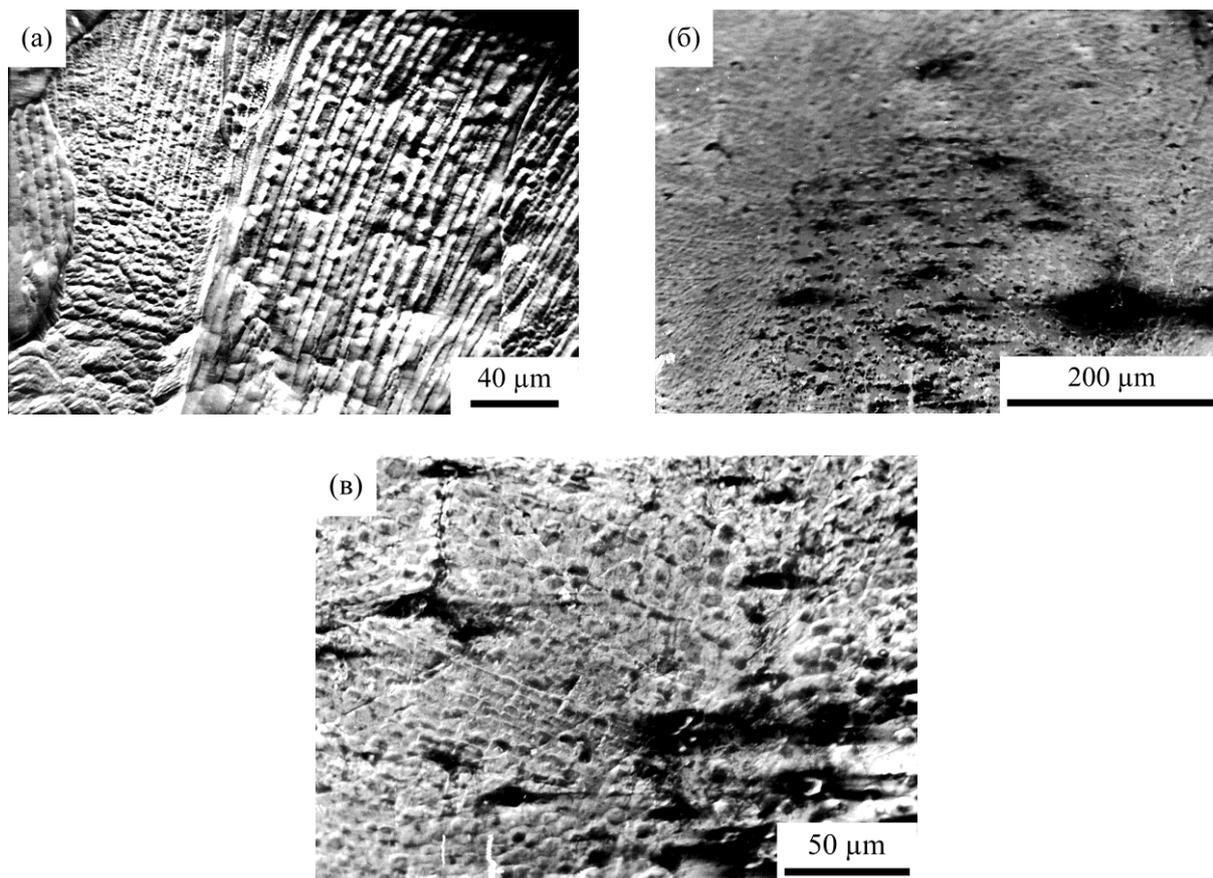


Рис. 9. Морфология поверхности никеля после анодной поляризации при потенциалах, В: (а) – 0,7; (б) – 1,1; (в) – 1,8 ($\times 500$).

150 г/л в области предельного тока могут проявляться отдельные питтинги.

Съемка на электронном микроскопе Tesla BS-340 в режиме поглощенного тока показывает, что на участке активного растворения (рис. 7) при небольших потенциалах (приблизительно 0,5–0,7 В) материального контраста нет, то есть поверхность однородна и на ней нет пленки продуктов никеля. Однако вблизи перехода к области предельного тока на рентгенограмме кроме присутствующих пиков, главным образом никеля, зарегистрирован рефлекс при $\theta = 15,850$ ($d = 2,82 \text{ \AA}$), который, скорее всего, принадлежит Ni_2O_3 .

На дифрактограмме пленки, полученной на участке предельного тока ($E = 1,0 \text{ В}$, 5 мин) этот пик не обнаружен, но выявлены другие рефлексы. Так, пик с $d = 5,86 \text{ \AA}$, вероятнее всего, соотносится с фазой NiCl_2 , так как наблюдаются и другие рефлексы ($d = 5,83 \text{ \AA}$, $d = 5,97 \text{ \AA}$ и $d = 5,52 \text{ \AA}$), хотя и слабые, но для него характерные. Обнаруженный всплеск с $d = 5,97 \text{ \AA}$ может принадлежать $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Пики с $d = 4,27 \text{ \AA}$ и $d = 5,48 \text{ \AA}$ идентифицируются как $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответственно. При потенциалах, близких к транспассивной области, появляется небольшой пик с $d = 6,87 \text{ \AA}$, который соотносится, как мы предполагаем, с оксигидроксидом $\gamma\text{-NiOOH}$, так как ему тоже соответ-

ствуют зафиксированные пики с $d = 3,50 \text{ \AA}$ и $d = 2,37 \text{ \AA}$. Несколько рефлексов однозначно идентифицировать не удалось. Значения остальных пиков находятся в пределах погрешностей измерения.

Таким образом, в указанном случае предельный ток связан главным образом с образованием хлоридов никеля, а при потенциалах, близких к транспассивной области, – гидратированного оксида никеля.

На поверхности никелевого электрода в транспассивной области появляется осадок зеленого цвета, и приэлектродная область окрашивается в зеленый цвет, подтверждающий образование растворимых соединений никеля. Наблюдается выделение кислорода. На участке активного растворения (+0,7 В) выход по току достигает 100%, тогда как в транспассивной области (1,8 В) он не превышает 60–65%.

Анализ дифрактограмм осадков, образованных в транспассивной области, показывает изменения в пленке. Меньшая интенсивность пиков в этой области по сравнению с областью предельного тока показывает, что в транспассивной области пленка тоньше или менее плотная. О большей рыхлости пленки в этом случае свидетельствует и морфология поверхности. Одновременно изменяется и ее фазовый состав. Слабыми оказываются рефлексы от NiCl_2

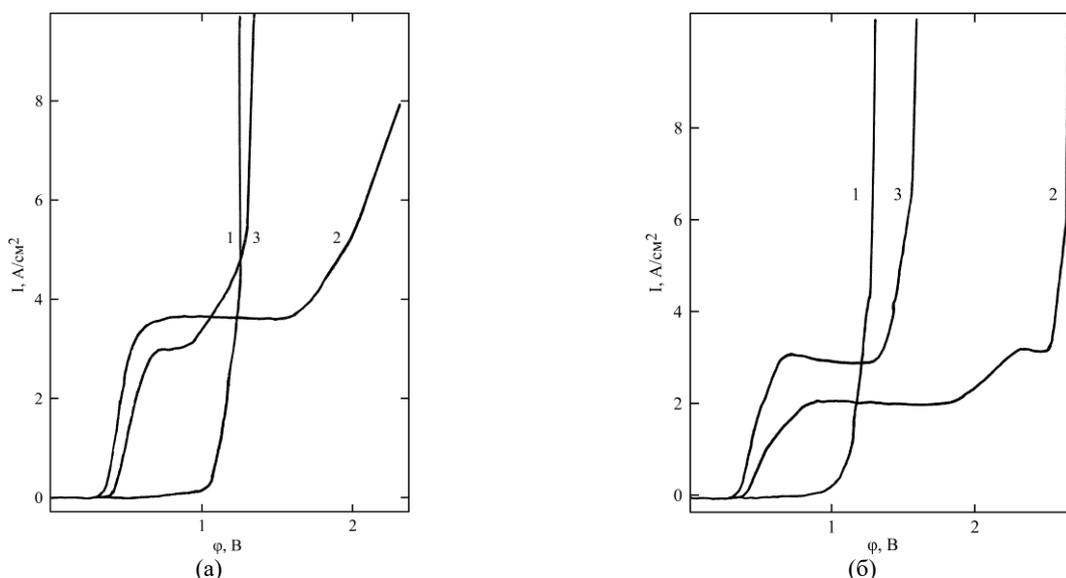


Рис. 10. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения при 2000 об/мин в растворах NaCl 100 (а) и 200 (б) г/л металлов: 1 – Re; 2 – Ni; 3 – Ni-10Re.

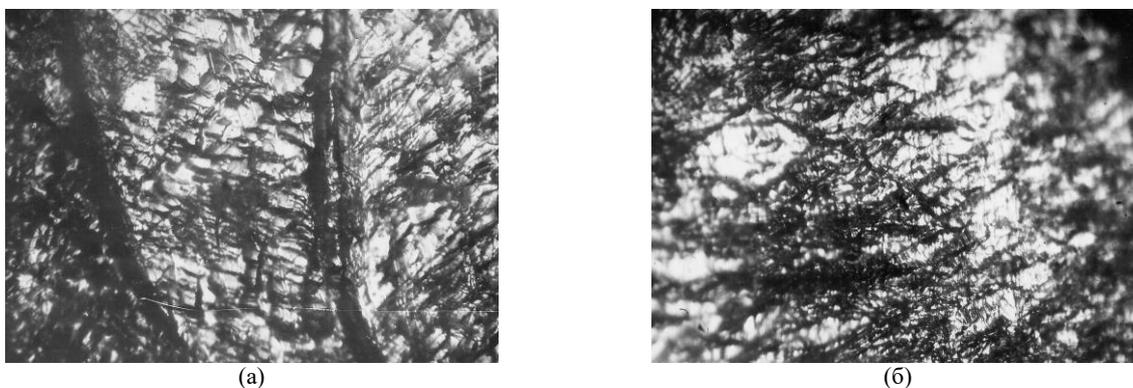


Рис. 11. Морфология поверхности рения после обработки в 100 г/л NaCl при плотности тока 1 А/см² (а) и 10 А/см² (б), $Q = 70$ Кл ($\times 340$).

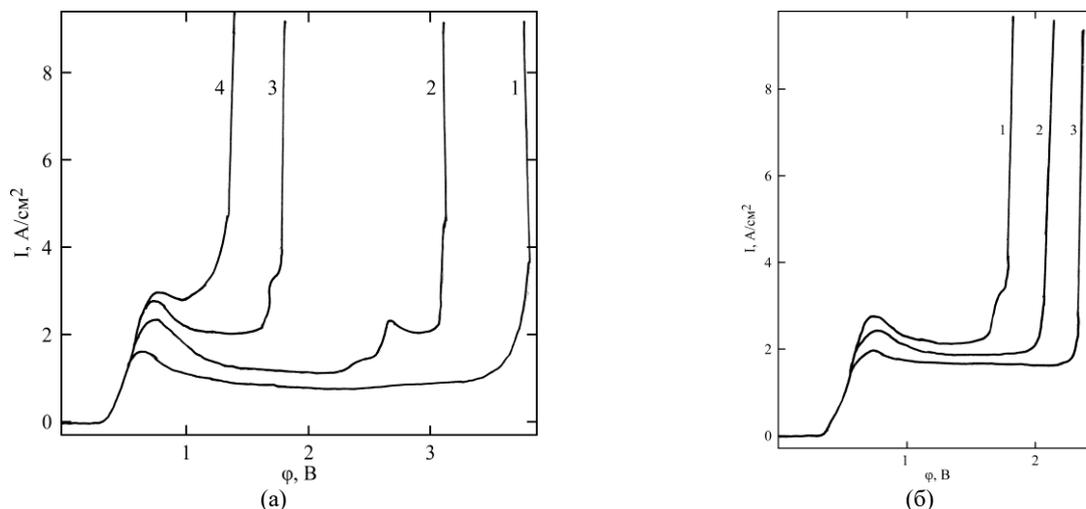


Рис. 12. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения сплава Ni-10Re в 100 г/л NaCl при частоте вращения электрода, об/мин: 1 – 0; 2 – 500; 3 – 1000; 4 – 2000 (а) и частоте вращения электрода 1000 об/мин и концентрации NaCl, г/л: 1 – 100; 2 – 150; 3 – 200 (б).

с $d = 5,83 \text{ \AA}$ и $d = 5,97 \text{ \AA}$ и $d = 2,52 \text{ \AA}$. По-прежнему остается пик с $d = 6,91 \text{ \AA}$, соответствующий оксигидроксиду γ -NiOOH, однако он значительно ослаблен. Зато появляется новый, значительно более интенсивный рефлекс с $d = 4,69 \text{ \AA}$, который с наибольшей вероятностью принадлежит фазе Ni(OH)₂, что подтверждается

и наличием также интенсивного пика с $d = 2,77 \text{ \AA}$. В то же самое время указанный пик можно идентифицировать и как принадлежащий гидроксидам Ni₂O₂(OH) или Ni₃O₂(OH)₄. Однозначно определить фазовый состав очень сложно. По-видимому, это продукты взаимодействия воды с катионами Ni²⁺ и Ni³⁺. Но гидраты

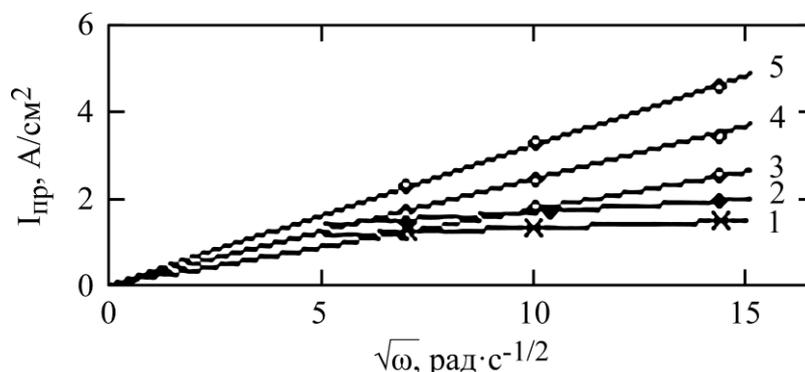


Рис. 13. Влияние частоты вращения электрода из сплава Ni-10Re (1, 2) и Ni (3–5) на предельный ток в NaCl, г/л: 50 (5); 100 (2, 4); 150 (3); 200 (1) при потенциале 1,3 В.

или гидроксиды возникают в данном случае предпочтительнее хлоридов.

Кроме того, из анализа дифрактограмм следует, что идет максимальное травление плоскостей [111] при переходе из области активного растворения в область предельного тока и транспассивного растворения, а по плоскостям [200] и [311], наоборот, травление замедляется.

При анодной поляризации никеля в растворе NaOH (рис. 7, кривая 2) ток в основном идет на формирование пассивирующей пленки, состоящей из гидратированного оксида Ni(OH)₂, под которым формируется тонкая пленка из NiO, и при достижении значений потенциалов около 1,3 В – на выделение кислорода. В смешанном электролите (рис. 7, кривая 3) в пассивной области происходит образование пленки того же состава, что и в растворе NaOH, а при достижении транспассивной области в растворе NaCl в дополнение к выделению кислорода наблюдается растворение никеля.

Анодное растворение рения в растворе NaCl (вне зависимости от концентрации соли) начинается при потенциале, близком 1,0 В (рис. 10а,б), значительно положительнее, чем в щелочных растворах [18]. Растворение при плотности тока 1 А/см² выявляет кристаллическую неоднородность поликристаллического рения (рис. 11а). Наряду с участками хорошо вытравленных блестящих крупных металлических зерен отлично видны глубокие растравленные бороздки, заполненные пленкой, в состав которой, судя по рентгенограммам, входит Re₂O₃·xH₂O и вещество не установленного состава. При плотности тока порядка 10 А/см² анодно-поляризованная поверхность тоже покрыта пленкой с выходящими из-под нее участками протравленного металла (рис. 11б). При этом кристаллографическая неоднородность металла сказывается меньше, благодаря чему шероховатость обработанной поверхности существенно ниже. На рентгенограммах пленки зафиксированы рефлексы от ReO₂ и ReO₃,

некоторые пики не были идентифицированы. В растворе шло накопление ReO₄⁻.

На потенциодинамических поляризационных кривых анодного растворения сплава Ni-Re в NaCl наблюдаются те же области, что и при растворении никеля: активного растворения, предельного тока, транспассивного растворения (рис. 12). Активное растворение сплава происходит при более положительных потенциалах, чем у никеля, наблюдаемые предельные токи меньше и транспассивное растворение начинается при потенциалах, близких к области растворения рения, значительно более отрицательных, чем подобная область у никеля.

В области активного растворения в анолите практически обнаруживается только Ni²⁺. Природа предельного тока – диффузионно-миграционная, как у Ni или Co. Предельный ток линейно растет с увеличением корня квадратного из частоты вращения электрода, хотя кривые и не экстраполируются на начало координат (рис. 13).

На рентгенограммах пленки, образующейся на сплаве при поляризации в области предельного тока, четко видны рефлексы от фаз NiCl₂, NiCl₂·4H₂O и NiCl₂·6H₂O, но значительно слабее от Re₂O₃·xH₂O. При потенциалах, близких к транспассивной области, появляются слабые рефлексы, принадлежащие скорее всего оксигидроксидам γ-NiOOH и оксидам ReO₂ и ReO₃. Несколько рефлексов однозначно идентифицировать не удалось. Наши данные подтверждают выводы [19] о том, что процесс окисления рения до перренат-ионов включает промежуточное образование ряда поверхностных оксидов рения. Зависимости, приведенные на рис. 12 и 13, можно было бы объяснить исходя из представлений о конкурирующем влиянии скорости массопереноса в диффузионном пограничном слое или скорости подвода анионов к поверхности растворяющегося сплава.

Протяженность области предельного тока уменьшается с ростом частоты вращения

электрода и увеличивается с ростом концентрации NaCl (рис. 12). Одновременно потенциалы транспассивного растворения смещаются в отрицательную сторону с ростом частоты вращения дискового электрода или уменьшением концентрации соли.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что сплавы Ni-Re и его компоненты достаточно устойчивы в 48%-й H₂SO₄, концентрированных H₃PO₄ и HCl, но не стойки в концентрированной HNO₃ и царской водке и практически не корродируют в 20%-м NaCl и 20%-м NaOH.

2. Установлено увеличение скорости коррозии сплава Ni-Re с ростом содержания в нем рения в 48%-й H₂SO₄ и обратная зависимость в концентрированной HCl. В концентрированной H₃PO₄ сплав не корродирует благодаря поведению никеля.

3. Доказано, что первый пик на потенциодинамических кривых сплавов Ni-Re в 48%-й H₂SO₄ обусловлен растворением никеля из сплава и ток в нем тем меньше, чем выше содержание рения в сплаве, пассивация проходит благодаря формированию пленки, содержащей оксид NiO, частично окисляющийся до Ni₃O₄, и небольшое количество Ni(OH)₂. В области транспассивного растворения наблюдаются перерождение пленки, переход никеля в раствор в виде Ni²⁺ и растворение рения с образованием перрената и одновременное выделение кислорода.

4. Предельный ток на потенциодинамических зависимостях сплавов Ni-Re в растворе NaCl, как и у никеля, имеет диффузионно-миграционную природу, уменьшаясь с ростом концентрации соли и увеличиваясь с ростом частоты вращения дискового электрода.

5. Деформированные образцы металлов корродируют значительно сильнее отожженных во всех средах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают глубокую благодарность Е.П. Арской за предоставленные образцы сплавов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена в рамках проектов: ANCD 20.80009.5007.06 (2020–2023) “Intensificarea proceselor de transfer și procesare în câmpuri electrice, electromagnetice, cavitaționale; aplicativitatea” и CDAETP 011203 (2024–2027) «Cercetarea și dezvoltarea avantajelor electroconvecției, electroactivării, fluidizării magnetice la intensificarea transferului de căldură și procesării», ANCD 20.80009.5007.18 (2020–2023)

«Получение новых микро- и наноструктурированных материалов физико-химическими методами и разработка технологий на их основе» и CDAETP 011204 (2024–2027) «Tehnologie de modificare a suprafețelor oțelurilor de construcție și celor medicale la acțiunea complexă cu descărcări electrice în impuls, deformare plastică și tratament plasmochimic în electroliți».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Физико-химические свойства сплавов рения* (Сб. статей). М.: Наука, 1979. 215 с.
2. *Исследование и применение сплавов тугоплавких металлов* (Сб. статей). М.: Наука, 1983. 208 с.
3. Каблов, Е.Н., Толораия, В.Н., Орехов, Н.Г., Монокристаллические никелевые рений содержащие сплавы для турбинных лопаток ГТД, *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2002, № 7, с. 7.
4. Петрушин, Н.В., Оспенникова, О.Г., Елютин, Е.С., Рений в монокристаллических жаропрочных никелевых сплавах для лопаток газотурбинных двигателей, *Авиационные материалы и технологии*, 2014, № S5, с. 5.
5. Елисеев, Ю.С., Крымов, В.В., Митрофанов, А.А., Саушкин, Б.П., *Физико-химические методы обработки в производстве газотурбинных двигателей*. М.: Дрофа, 2002. 655 с.
6. Parshutin, V.V., Andreeva, L.N., Piskunova, N.V. and Volodina, G.F., Effect of the medium on corrosion and electrochemical behavior of nickel-rhenium alloys with the addition of molybdenum, tungsten and hafnium, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 1997, vol. 33, № 4, p. 6.
7. Томашов, Н.Д., Чернова, Г.П., Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1993. 413 с.
8. Паршутин, В.В., Электрохимическое и коррозионное поведение сплавов рения. *Коррозия и защита металлов*. Кишинев: Штиинца, 1992, с. 47–86.
9. Parshutin, V.V., Gerasimov, M.V. and Bogdashkina, N.L., Corrosion behavior of nickel-rhenium alloys in concentrated acids, *J. Surf. Investig.: X-ray, Synchr. Neutr. Techn.*, 2021, vol. 15, no. 5, p. 975.
10. Чернышова, О.В., Дробот, Д.В., Чернышов, В.И., Способ получения металлических порошков никеля и рения с различным соотношением компонентов при переработке ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов. Патент России № 2555317, 2015.07.10. Бюл. № 19/2015.

11. Розенфельд, И.Л., *Ингибиторы коррозии*. М.: Химия, 1977. 350 с.
12. Паршутин, В.В., Андреева, Л.Н., Пискунова, Н.В., Володина, Г.Ф., Влияние среды на коррозионное и электрохимическое поведение сплавов никель-рений, легированных молибденом, вольфрамом и гафнием, *Электрон. обраб. матер.*, 1997, № 3–4, с. 33.
13. Шалдаев, В.С., Малофеева, А.Н., Давыдов, А.Д., Определение скорости коррозии молибдена, рения и их сплавов в растворе хлорида натрия методом тафельской экстраполяции, *Электрохимия*, 2014, т. 50, № 10, с. 1106.
14. Томашов Н. Д., Матвеева Г. В., Коррозионные и электрохимические свойства рения, *Рений в новой технике*. Ч. 2. М.: Наука, 1970, с. 150.
15. Арская, Е.П., Тылкина, М.А., Савицкий, Е.М., Физико-химическое взаимодействие и свойства сплавов никеля с рением и элементами IIIA группы, *Рений в новой технике*. Ч. 2. М.: Наука, 1970, с. 50–59.
16. Keddam, M., Takenouti, H. and Yu, N., New data on the kinetics of passive nickel from very low frequency impedance measurements, *Corros. Sci.*, 1987, vol. 27, no. 1, p. 107.
17. Паршутин, В. В., Береза, В. В., Энгельгард, Г.Р., Особенности высокоскоростного анодного растворения кобальта и его сплавов. 1. Электрохимическое поведение кобальта в нейтральных и щелочных растворах, *Электрон. обраб. матер.*, 1984, № 3, с. 30.
18. Дикусар, А.И., Мичукова, Н.Ю., Паршутин, В.В., Петров, Ю.Н., Особенности анодного растворения рения в нейтральных и щелочных растворах при высоких плотностях тока, *ДАН СССР*, 1974, т. 233, № 5, с. 900.
19. Gomez, J., Gardiazabal, J.I., Schrebler, R., Gomez, H., et al., Electrochemical behaviour of rhenium in aqueous solution, *J. Electroan. Chem.*, 1989, vol. 260, no. 1, p. 113.

Summary

The comparative corrosion resistance and electrochemical behavior of the deformed and annealed Ni-Re alloys and their components in acidic, alkaline, and neutral media was investigated. Nickel alloying with rhenium leads to sharp strengthening of the solid solution both in the deformed and in the annealed state. However, at the same time, the corrosion resistance of an alloy in 48% H₂SO₄ decreases, but increases in the concentrated HCl and HNO₃. The diffusive-migration nature of limiting current of alloys at anode polarization in NaCl solutions was established (as well as at dissolution of Ni and Co). The deformed metals are less resistant than annealed ones in all media.

Keywords: corrosion resistance, nickel-rhenium alloys, deformed alloy, annealed alloy, tests in aggressive media