

**Юрій СОЛОНІН, Оксана ГАЛІЙ, Анатолій САМЕЛЮК, Лариса РОМАНОВА,
Катерина ГРАЙВОРОНСЬКА, Олег ХИЖУН, Світлана ПЕТРОВСЬКА**

КОРОЗИЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ВИТРИМАНОГО У ПОВІТРІ СПЛАВУ ZrMnCrNiV

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
вул. Кржижанівського, 3, м. Київ, 03680. E-mail: o.galiy87@gmail.com*

**Yuriy SOLONIN, Oksana GALIY, Anantoliy SAMELJUK, Larysa ROMANOWA,
Kateryna GRAIVORONSKA, Oleg KHYZHUN, Svitlana PETROVSKA**

CORROSION-ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF ZrMnCrNiV ALLOY EXPOSED TO AIR

*Frantsevichs Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine
3, Krzhyzhanovsky str., Kyiv, 03680, Ukraine. E-mail: o.galiy87@gmail.com*

ABSTRACT

The chemical state of the surface and the corrosion-electrochemical properties of the $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.2}V_{0.1}$ alloy unexposed and exposed to air were studied by X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, atomic absorption spectroscopy and polarization and galvanostatic curves methods. It was found that the reason of the increase of the corrosion stability and, as a consequence, the cyclic stability of the alloy is the formation of a thin oxide layer as a result of exposure of the alloy to the air (Ni^{2+} , Mn^{2+}) and the presence of chromium in the oxidized state of Cr^{2+} on the surface. Doping with Cr is known to be carried out to create the stable oxide films, which reduces the rate of dispersion of the alloy and its corrosion. In addition, the electrode, compressed from already partially oxidized powder, when hydrated is less oxidized (corroding) and undergoes a smaller expansion of the crystalline lattice, which reduces mechanical stress and prevents fracture, resulting in increased cyclic stability.

The mechanism of origin and propagation of the corrosion of the $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.2}V_{0.1}$ alloy without exposure to air and exposed to air during 7 and 15 days with subsequent aging in 30% solution of KOH is the same and has a pitting character. In the case of alloy preliminary exposed to air, the sample has a larger number of pittings, but they all have a smaller size, both in area and in depth, which makes the corrosion process more uniform. During hydrogenation - dehydrogenation of such an alloy a more even distribution of smaller corrosive areas maintained.

The evaluation of the corrosion resistance of the alloy in the KOH solution shows that the number of ions, both nickel and chromium, passed into the solution, in the case of an alloy powder without air exposure, is greater in comparison to air-exposed powder and is 2.5 and 1.9 $\mu g / ml$ for nickel (which is 25% higher), and is 4.6 $\mu g / ml$ and 3.1 $\mu g / ml$ for chromium (which is 33% higher).

KEY WORDS: zirconium - based alloy, exposure to air, corrosion, polarization curves.

ВСТУП

Однією з основних вимог до сплавів при їх практичному застосуванні в якості металогідридних електродів є циклічна і стійкість під час роботи в лужному електроліті, зниження якої можливе через механічне руйнування внаслідок значного об'ємного ефекту реакції гідрування-дегідрування і корозії. Відомо два основних способи підвищення циклічної стійкості сплавів – це легування з метою зниження об'ємного ефекту реакції гідридоутворення і легування з метою створення проникних для водню стійких оксидних плівок [1–3].

Під час досліджень сплаву типу AB_2 нами виявлено позитивний вплив дозованої витримки на повітрі даного типу сплаву на його корозійну, і як наслідок, циклічну тривкість. Витримка порошку сплаву ZrMnCrNiV на повітрі призводить до його дозованого окиснення, головним чином з поверхні [4]. Тому електрод, спресований з уже частково окисненого

порошку, під час гідрування-дегідрування виявляється більш стійким до подальшого окиснення в електроліті, в результаті чого циклічна і корозійна тривкість підвищуються. У даній праці ми викладаємо деякі результати цих досліджень.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У роботі досліджували зразки литого сплаву $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.2}V_{0.1}$, склад компонентів якого становить, % (mass.): 44,58 Zr; 13,42 Mn; 34,43 Ni; 5,08 Cr; 2,49 V, а основною фазою є фаза Лавеса C_{15} [4].

Методом РФС досліджено хімічний стан поверхні сплаву, методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) – електрохімічну поведінку за тривалого гідрування. Корозію сплаву в розчині КОН досліджували методом сканівної електронної мікроскопії та атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС).

Електроди готували методом холодного пресування частинок (менше 100 μm), в нікелевій сітці (діаметр таблетки – 8 mm) з добавками 5% політетрафторетилену в якості сполучного (без домішок порошку нікелю, міді – як каталізатор). Маса сплаву в спресованих електродах становила 0,1 g.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Методом РФС досліджено поверхню сплаву після його тривалого зберігання на повітрі (1–2 місяці, вихідна поверхня), після чищення поверхні зразка сплаву іонами Ar^+ з наступною витримкою сплаву на повітрі упродовж 15 days.

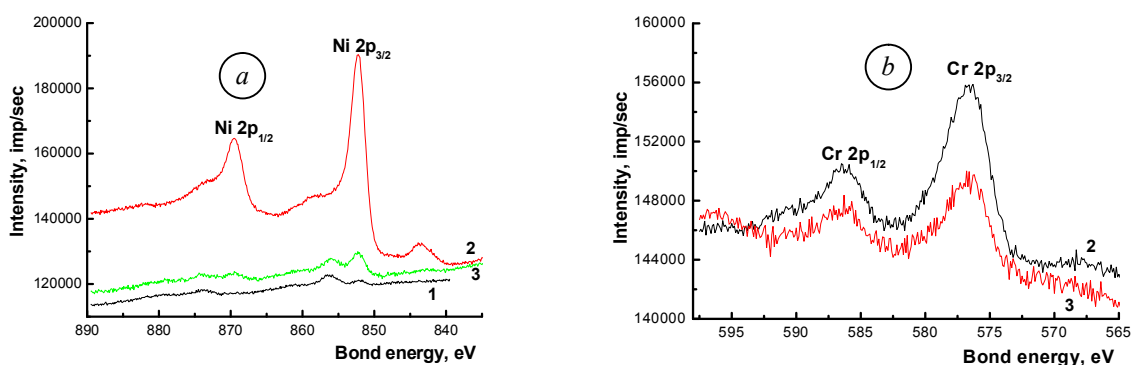


Рис. 1. Внутрішні РФС-спектри $Ni2p$ - (a) і $Cr2p$ - (b) електронів сплаву $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.2}V_{0.1}$: вихідна поверхня (1); після чистки іонами Ar^+ (2); з наступною витримкою сплаву на повітрі протягом 15 діб (3).

Fig. 1. $Ni2p$ - (a) and $Cr2p$ - (b) XPS core-level spectra of $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.2}V_{0.1}$ alloy electrons: initial surface (1); after Ar^+ ion sputtering (2); followed by exposure of the sample to air for 15 days (3).

Встановлено, що вихідна поверхня сплаву містить атоми нікелю, марганцю і цирконію переважно зі ступенем окиснення Ni^{2+} , Mn^{2+} і Zr^{4+} , атомів ванадію і хрому не зафіксовано. Після чищення поверхні зразка іонами Ar^+ на РФС-спектрі фіксується присутність Cr^0 , Ni^0 , Mn^0 і Zr^{4+} . Після витримки сплаву на повітрі на РФС-спектрах електронів сплаву зафіксовано, крім Cr^0 , Ni^0 і Mn^0 , також певну кількість даних атомів зі ступенем окиснення M^{2+} ($M = Cr, Ni, Mn$). Найбільші зміни зазнає РФС-спектр $Ni2p$ -електронів. Після витримки сплаву на повітрі на його поверхні фіксується Ni^{+2} і Ni^0 у приблизно рівному співвідношенні (рис. 1).

Для дослідження електрохімічної поведінки сплаву були приготовані електроди, спресовані з порошку без витримки та з витримкою на повітрі упродовж 7, 15, 30 days та 4 hours (електроди № 1, 2, 3, 4, 5 відповідно) і здійснено 10 cycles потенціодинамічного циклування. Активності електродів у катодній області (величина струму при певному потенціалі електрода) залежно від часу витримки сплаву на повітрі представлені на рис. 2 у вигляді набору кривих, що відповідають 1, 2, 3 і 10 циклам. Згідно з отриманими даними, у міру збільшення кількості циклів спостерігали поступовий зсув катодних кривих у бік менших струмів, що свідчить про зниження активності електродів і досягнення ними певного

стабільного стану. Швидше і більш стабільного стану досягають електроди, спресовані з витриманого на повітрі порошку сплаву. Зниження активності найбільш виражено для електрода № 1, який зазнав найбільшого механічного руйнування (рис. 3), в результаті чого і найнижча циклічна стійкість (рис. 4).

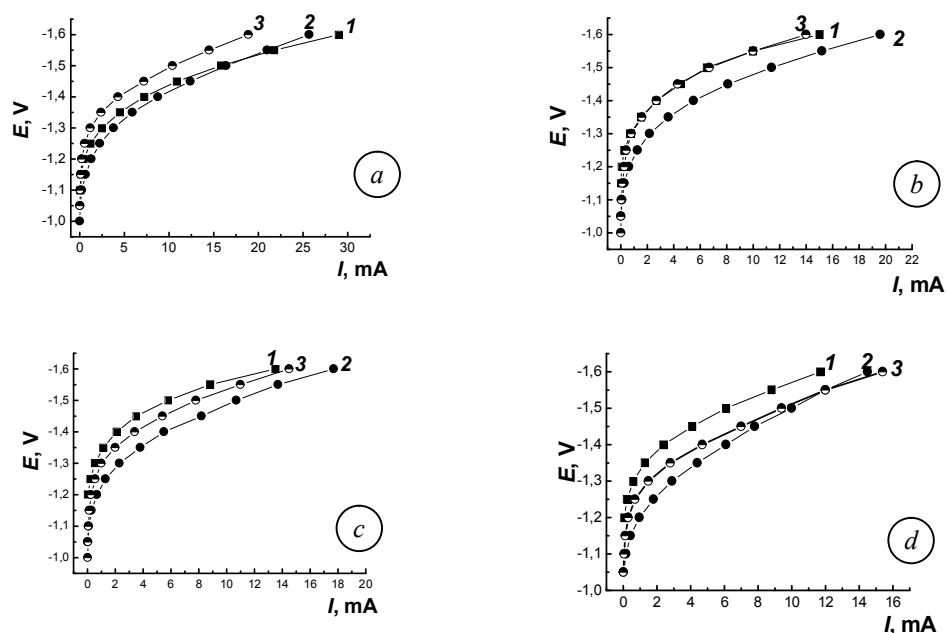


Рис. 2. Катодні криві електродів, спресованих із свіжоприготованого (1) і витриманого на повітрі порошку сплаву $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.2}V_{0.1}$, днів: 2 – 7; 3 – 30; а – 1 цикл; б – 2 цикл; с – 3 цикл; д – 10 цикл.

Fig. 2. Cathode curves of electrodes pressed from as-prepared (1) and air exposed powder of $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.2}V_{0.1}$, days: 2 – 7; 3 – 30; a – 1 cycle; b – 2 cycle; c – 3 cycle; d – 10 cycle.



Рис. 3. Електроди № 1 (а) і 3 (б) після циклування.

Fig. 3. Electrodes № 1 (a) and 3 (b) after cycling.

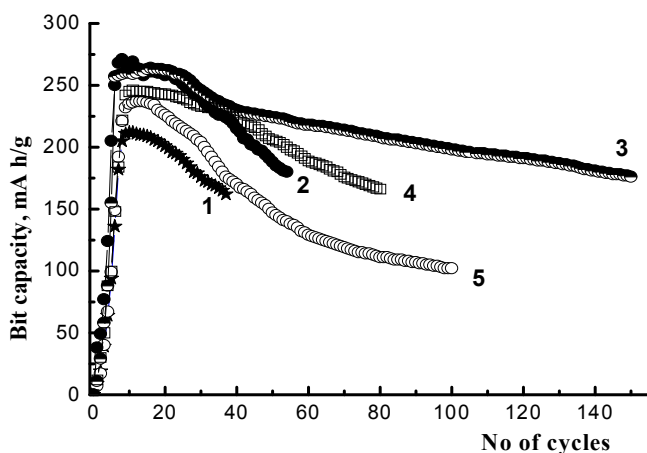
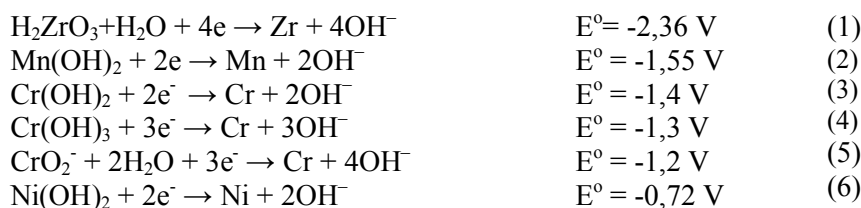


Рис. 4. Залежності питомої розрядної ємності від кількості циклів заряду – розряду електродів, спресованих із свіжоприготованого (1) і витриманого на повітрі порошку сплаву $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.2}V_{0.1}$, днів: 2 – 7; 3 – 15 і 4 – 30; 5 – 4 години.

Fig. 4. Dependences of the specific discharge capacity on the number of charge-discharge cycles of electrodes compressed from as-prepared (1) and air-exposed powder of $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.2}V_{0.1}$ alloy, days: 2 – 7; 3 – 15 and 4 – 30; 5 – 4 hours.

Таким чином, згідно з отриманими даними, чим більшої втрати активності зазнає електрод під час гідратування, тим він менше циклоустійкий. Втрата активності пов'язана з

окисненням сплаву за реакціями 1–6 і супроводжується, як і процес гідрування, розширенням кристалічної ґратки, міжфазними напругами і сприяє механічному руйнуванню електродів.



Встановлено, що механізм корозії сплаву без витримки і з витримкою на повітрі протягом 7 і 15 days із наступною витримкою у 30% розчині КОН однаковий. Корозія матеріалу зароджується на міжфазній поверхні і починає поширюватися уздовж неї, що свідчить про її пітинговий характер. Швидкість розчинення світлих фаз менша, ніж темних, у результаті чого на поверхні перетину пітинга спостерігаються виступи нерозчинених світлих фаз. Далі починається розчинення темніших фаз (рис. 5 *a*).



Рис. 5. Поширення корозії за структурою сплаву $\text{ZrMn}_{0,5}\text{Ni}_{1,2}\text{Cr}_{0,2}\text{V}_{0,1}$: *a* – поверхня шліфа (x2000, BEI); *b* – поверхня електрода після 20 циклів гідрування-дегідрування (x1000, SEI).

Fig. 5. Corrosion propagation on the structure of the alloy $\text{ZrMn}_{0,5}\text{Ni}_{1,2}\text{Cr}_{0,2}\text{V}_{0,1}$: *a* – the surface of the metallographic sample (x2000, BEI; *b* – the surface of the electrode after 20 cycles of hydrogenation-dehydrogenation (x1000, SEI).

Темнішим фазам, згідно з рентгенофазовим аналізом, діаграмами стану і розрахунком середніх атомних мас, відповідає ZrMn_2 , ZrCr_2 , ZrV_2 . Наявність гострих виступів світлих фаз на прокородованих ділянках сплаву свідчить про те, що швидкість їх розчинення менша, ніж темних фаз. Світліша фаза збагачена Ni і Zr і відповідає фазам $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$, $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$ і, можливо, ZrNi , ZrNi_3 . Під час тривалого гідрування-дегідрування сплаву корозія, яка зароджується і поширюється по міжфазній поверхні з наступним переважним розчиненням темнішої фази, в результаті сприяє руйнуванню матеріалу (рис. 5 *b*). Однак у разі попередньої витримки на повітрі шліфа сплаву впродовж 7 і 15 days із наступною витримкою в 30%-му розчині КОН корозія сплаву має деякі особливості (рис. 6, 7). Так, витриманий на повітрі зразок протягом 15 days із наступною витримкою у розчині КОН 7 days має більшу кількість пітингів, але всі вони мають менший розмір і за площею, і в глибину, внаслідок чого корозія матеріалу рівномірна (рис. 6 *b*). При гідруванні-дегідруванні такого зразка пітинги також мають менший розмір як за площею, так і в глибину (рис. 7 *b*), отже, зберігається більша рівномірність корозії витриманого на повітрі сплаву проти сплаву без витримки.



Рис. 6. Поверхня шліфа сплаву $\text{ZrMn}_{0,5}\text{Ni}_{1,2}\text{Cr}_{0,2}\text{V}_{0,1}$ без витримки (*a*, x100, SEI) і з витримкою на повітрі протягом 15 діб (*b*, x100, SEI) із наступною витримкою у розчині КОН протягом 7 діб.

Fig. 6. The surface of the metallographic sample of $\text{ZrMn}_{0,5}\text{Ni}_{1,2}\text{Cr}_{0,2}\text{V}_{0,1}$ alloy unexposed (*a*, x100, SEI) and air-exposed for 15 days (*b*, x100, SEI) with a subsequent aging in the KOH solution for 7 days.

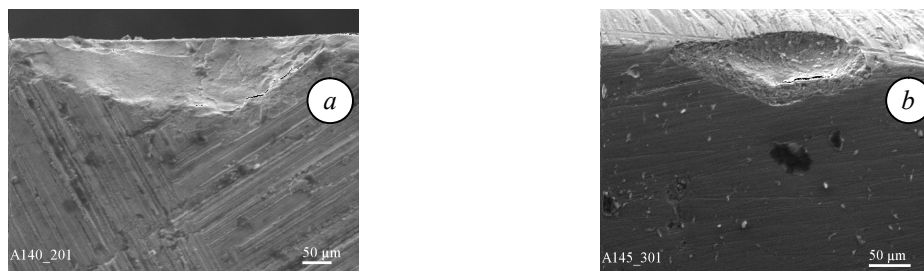


Рис. 7. Вид корозійних пошкоджень на поверхні шліфа поперечного перерізу сплаву $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.2}V_{0.1}$ після гідрування-дегідрування без витримки (а, $\times 300$, SEI) і з витримкою на повітрі протягом 15 діб (b, $\times 300$, SEI).

Fig. 7. The type of corrosion damage on the surface of the metallographic sample of the $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.2}V_{0.1}$ alloy after hydrogenation-dehydrogenation without exposure (a, $\times 300$, SEI) and with air exposure for 15 days (b, $\times 300$, SEI).

Для оцінки корозійної тривкості сплаву методом ААС нами досліджені 30% розчини КОН об'ємом 20 ml, в яких витримували 45 days по 0,3 g порошку сплаву без витримки (вихідного) і витриманого на повітрі протягом місяця з розміром частинок $< 100 \mu m$ (№ 1 і 2 відповідно). Результати досліджень наведені в таблиці.

Згідно з отриманими даними кількість іонів і нікелю, і хрому, що перейшли в розчин, у випадку вихідного порошку сплаву (№ 1) більша порівняно з витриманим на повітрі порошком сплаву (№ 2). Для нікелю ця кількість становить 2,5 і 1,9 mkg/ml , а для хрому – 4,6 і 3,1 mkg/ml , що на 25% і на 33% менше для порошку сплаву № 2 відповідно. Незважаючи на те, що в процентному співвідношенні хрому в сплаві значно менше, ніж нікелю, кількість його іонів у розчині більша, ніж іонів нікелю. Це свідчить про те, що прокородований нікель знаходиться, в основному, на поверхні сплаву у вигляді NiO і $Ni(OH)_2$ [5]. Прокородованого марганцю у досліджуваних розчинах не виявлено, а значить він знаходиться на поверхні сплаву, утворюючи неелектропровідні оксидні шари.

Таблиця. Концентрації нікелю і хрому в розчині електроліту
Table 1. Concentrations of nickel and chromium in a solution of electrolyte

№	Ni			Cr		
	$C_{роб.}, mkg/ml$	$C_{вих.}, mkg/ml$	m, g	$C_{роб.}, mkg/ml$	$C_{вих.}, mkg/ml$	m, g
1	0.620	2.5	$4,6 \cdot 10^{-5}$	1,60	4,6	$8,6 \cdot 10^{-5}$
2	0.755	1,9	$3,5 \cdot 10^{-5}$	1,24	3,1	$5,7 \cdot 10^{-5}$

ВИСНОВКИ

Витримка на повітрі цирконієвого сплаву $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.2}V_{0.1}$ призводить до підвищення циклічної і корозійної тривкості порівняно зі сплавом без витримки. Причиною підвищення вказаних характеристик, на наш погляд, є формування тонкого оксидного шару M^{2+} ($M = Ni, Mn$) і, як головне, присутність на поверхні хрому в окисненому стані. Легування хромом, як відомо, проводять з метою створення стійких оксидних плівок, що зменшує швидкість диспергування сплаву та корозії. Крім цього, електрод, спресований із уже частково окисненого порошку ($Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{2+}$) при гідруванні-дегідруванні в розчині КОН менше окиснюється, в результаті чого зменшуються міжфазні напруги і механічне руйнування.

Механізм зародження і поширення корозії сплаву $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.2}V_{0.1}$ без витримки і з витримкою на повітрі протягом 7 і 15 days із наступною витримкою в 30%-му розчині КОН однаковий. Корозія матеріалу зароджується на міжфазній поверхні і поширюється уздовж неї, що свідчить про її пітинговий характер. Однак, у випадку попередньої витримки на повітрі сплаву впродовж 7 і 15 days зразок має більшу кількість пітингів, але всі вони мають менший розмір як по площі, так і в глибину, внаслідок чого корозія рівномірніша. При гідруванні-дегідруванні такого сплаву зберігається більш рівномірний розподіл менших за величиною корозійних ділянок.

Оцінка корозійної тривкості сплаву в розчині КОН, проведена методом ААС, показала, що кількість іонів і нікелю, і хрому, що перейшли в розчин, у випадку порошку сплаву без витримки на повітрі більша порівняно з витриманим на повітрі порошком і становить для нікелю 2,5 і 1,9 мкг/мл (що на 25% більше), а для хрому – 4,6 і 3,1 мкг/мл (що на 33% більше).

ЛІТЕРАТУРА

1. Lu Li, Wenjiao Wang, Xiulin Fan, Xiaofeng Jin, Hai Wang, Yongquan Lei, Qidong Wang, Lixin Chen. Microstructure and electrochemical behavior of Cr-added $V_{2.1}Ti_{0.4}Zr_{0.06}Cr_{0.152}$ hydrogen storage electrode alloy // *J. Hydrogen Energy* – 2007. – 32 – P. 2434–2438.
2. Phase structure, crystallography and electrochemical properties of Laves phase compounds $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8-x}M_xNi_{0.6}$ (M=Fe; Al; Cr; Co) / Y.F. Zhu, H.G. Pan, G.Y. Wang, M.X. Gao, J.X. Ma, C.P. Chen, Q.D. Wang // *J. Hydrogen Energy* – 2001. – 26 – P. 807–816.
3. The effects of partial substitution of Mn by Cr on the phase structure, microstructure and electrochemical properties of Ti–Zr–V–Mn–Ni hydrogen storage alloys / Y. Zhu, H. Pan, M. Gao, S. Li, H. Ge, Y. Tiao et al. // *Acta Metall Sinica* – 2001. – 37 – P. 1018–1022.
4. Effect of Oxidation on the State of the Surface and the Electrode Capacitance of Zr–Mn–Ni–Cr–V Alloy / Yu.M. Solonin, O.Z. Galiy, K.O. Graivoronskaya, O.Y. Khyzhun // *J. Materials Science*. – 2017. – № 53(2). – P. 151–157.
5. In situ studies of the oxidation of nickel electrodes in alkaline solution / S.L. Medway, C.A. Lucas, A. Kowal, R.Y. Nichols, D. Yoncjn // *J. Electroanal. Chem.* – 2006. – № 1, 587. – P. 172–181.