

ГОСУДАРСТВЕННАЯ
КОРПОРАЦИЯ ПО
АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ
«РОСАТОМ»

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И
НАУК О МАТЕРИАЛАХ
РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК

РОССИЙСКИЙ ФОНД
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМЕНИ Л.Я. КАРПОВА" (ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова),

г. Москва, переулок Обуха, дом 3-1/12, стр.6.

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки»,
посвященная 100-летию со дня рождения академика Я.М. Колотыркина
(мемориал Я.М. Колотыркина. Пятая сессия.)
Сборник докладов и тезисов

Том 1

Составители: И.И. Реформатская и А.Н. Подобаев

18-22 октября 2010 г.
Москва

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

«Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки», посвященная 100-летию со дня рождения академика Я.М. Колотыркина (мемориал Я.М. Колотыркина. Пятая сессия.)
Сборник докладов и тезисов, том 1.

Конференция организована ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» при участии отделения химии и наук о материалах Российской академии наук и Российского фонда фундаментальных исследований.

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni – Si

Николайчук П. А., Степанова Т. В., Тюрин А. Г.

ГОУ ВПО “Челябинский государственный университет”, г. Челябинск,
ул. Бр. Кашириных, 129, nra@csu.ru, [tag@csu.ru](mailto>tag@csu.ru)

Никель-кремниевые сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью и являются перспективными электродными материалами. Поэтому исследование их стойкости к химической и электрохимической коррозии с точки зрения термодинамики – важная научная и практическая задача.

Из анализа фазовой диаграммы системы Ni – Si следует, что в системе при температурах ниже 700°C существуют следующие соединения: Ni₃Si, Ni₂Si, Ni₃Si₂, NiSi и NiSi₂. Также возможно образование твёрдого раствора Si в γ-Ni (г. ц. к.). Температурная зависимость энергии смешения компонентов раствора при T < 1200 K, по результатам расчётов, следующая:

$$Q_{12} = -196675 + 28,991 \cdot T, \text{ Дж/моль}, R^2=0,9802 \quad (1).$$

Рассчитанная на её основании температурная зависимость предельной растворимости кремния в никеле, отвечающей равновесию $3\text{Ni} (\gamma) + \text{Si} (\gamma) = \text{Ni}_3\text{Si} (\tau)$, хорошо согласуется с оценочными экспериментальными данными. Это позволяет экстраполировать эту зависимость до области комнатных температур. При 25°C рассчитанная предельная растворимость Si в γ-Ni составляет около 2 ат. %.

Анализируя диаграммы состояния Ni – O и Si – O, установлено, что на воздухе при 25°C на чистых никеле и кремнии возможны следующие фазовые равновесия: Ni | NiO_x | {O₂} и Si | SiO₂ | {O₂}. Оксиды NiO и NiO₂ образуют между собой непрерывный ряд твёрдых растворов, что соответствует фазе переменного состава NiO_x (1 < x < 2). Также в системе Ni – Si – O возможно образование силиката Ni₂SiO₄. Стандартная энергия Гиббса образования NiO_x оценена с использованием интерполяционной формулы Лагранжа на основании справочных данных по оксидам NiO и Ni₂O₃:

$$\Delta_f G_{298}^\circ (\text{NiO}_x) = 155912 \cdot x^2 - 367342 \cdot x, \text{ Дж/моль} \quad (2).$$

На основании полученных данных построена диаграмма состояния Ni – Si – O при 25°C и рассчитаны характеристики инвариантных состояний системы. Из результатов расчёта следует, что химическое сродство кремния к кислороду гораздо выше, чем у никеля. Если кремния в сплаве больше, чем 10⁻⁴⁰ мол. %, то единственным продуктом окисления сплава будет кремнезём. Таким образом показано, что при 25°C химическая устойчивость сплавов системы Ni – Si полностью определяется содержанием в них кремния.

Для анализа коррозионно-электрохимического поведения никель-кремниевых сплавов построена равновесная диаграмма потенциал – pH системы Ni – Si – H₂O при 25°C, 1 атм. (воздух) и $a_i = 1 \text{ моль/л}$. Как показывают расчёты, в кислых средах пассивирующая плёнка на сплавах будет состоять из SiO₂ при условии отсутствия в растворе ионов F⁻. В нейтральных и щелочных (но не сильнощелочных) средах возможны 3 режима протекания процесса в зависимости от содержания кремния в сплаве. Если ω_{Si} > 15%, то на поверхности образуется сплошная плёнка SiO₂, если 3% < ω_{Si} < 15%, то образуется сплошная плёнка Ni₂SiO₄, если ω_{Si} < 3%, то пассивирующая плёнка будет состоять из NiO_x, а кремний в виде SiO₂ или Ni₂SiO₄ будет входить в неё в качестве локальных включений. Таким образом показано, что электрохимическая устойчивость сплавов системы Ni – Si при 25°C также определяется содержанием в них кремния.