

# Физика твёрдого тела

УДК 539.219; 541.135

## ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ В НИКЕЛЕВОМ АНОДЕ НА КИНЕТИКУ АНОДНОГО ПРОЦЕССА В КИСЛОМ ХЛОРИДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

А. Д. Васильев

Самарский государственный технический университет,  
Россия, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

*Исследовалось влияние плотности дислокаций в никелевом аноде на плотность анодного тока и равномерность растворения никеля вдоль поверхности анода в кислом хлоридном электролите. Для создания плотности дислокаций порядка до  $10^9 \text{ см}^{-2}$  никель отжигался при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 0.5 ч. Для повышения плотности дислокаций до  $10^{10} \text{ см}^{-2}$  никель деформировался примерно до 15%. Обнаружено, что при увеличении плотности дислокаций примерно на порядок величина плотности анодного тока возрастает в несколько раз. Травление отожжённого никеля происходило достаточно равномерно вдоль поверхности образца и выявляло хорошо сформировавшуюся зёрнистую структуру. Растворение деформированного никеля происходило неравномерно вдоль поверхности образца, при этом зёрнистая структура не выявлялась.*

**Ключевые слова:** никель, плотность дислокаций, плотность анодного тока, травление, зёрнистая структура.

**Введение.** Коррозия металлов чаще всего представляет собой электрохимический процесс. Одним из направлений исследований электрохимических процессов является изучение влияния дефектов кристаллической решётки материалов электродов, участвующих в электрохимических процессах, на кинетику электрохимических процессов. Наличие дефектов решётки (границ зерен, дислокаций и др.) в материале электрода приводит к увеличению энергии атомов электрода и поэтому должно облегчать переход ионов из анода в электролит. Это должно увеличивать скорость коррозии вместе с ростом плотности дефектов решетки в металлах. Однако экспериментальные результаты не столь однозначны. В литературе есть данные о том, что рост плотности дефектов ведет к увеличению скорости электрохимических

ISSN: 2310-7081 (online), 1991-8615 (print); doi: <http://dx.doi.org/10.14498/vsgtu1283>

© 2014 Самарский государственный технический университет.

**Образец цитирования:** А. Д. Васильев, “Влияние плотности дислокаций в никелевом аноде на кинетику анодного процесса в кислом хлоридном электролите” // Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки, 2014. № 2 (35). С. 149–155. doi: [10.14498/vsgtu1283](https://doi.org/10.14498/vsgtu1283).

**Сведения об авторе:** Алексей Дмитриевич Васильев (07.05.1958–19.02.2014) (д.ф.-м.н., проф.).

процессов [1, 2]. Однако есть и работы, в которых показано, что скорость коррозии уменьшается с ростом плотности дефектов решётки [3–5].

Последнее время основное внимание уделяется исследованию влияния границ зёрен на коррозию [1–10, 12]. Влияние дислокаций на скорость коррозии изучено значительно слабее. Причём даже в тех работах, в которых анализируется роль дислокаций, обычно не приводится численное значение плотности дислокаций [1–9, 11]. Работы, в которых приведена величина плотности дислокаций в исследуемых образцах, являются редкими [12, 13]. А без знания величины плотности дислокаций невозможно количественно оценить степень влияния дислокаций на электрохимические процессы. В недавней работе [14] автор привёл некоторые результаты по исследованию влияния плотности дислокаций на кинетику анодного процесса для никеля. Однако эти данные носят неполный характер, и в этой области необходимы дальнейшие исследования. Поэтому цель настоящей статьи — дальнейшее экспериментальное исследование влияния плотности дислокаций в никеле на кинетику растворения никелевого анода в кислом хлоридном электролите.

**Методика эксперимента.** В качестве материала для никелевых анодов использовался никель с химической чистотой 99.99 %. Эксперименты проводились с двумя типами образцов: с высокой и низкой плотностью дислокаций. Первый тип образцов (с низкой плотностью дислокаций) готовился следующим образом. Никель предварительно деформировался более чем на 20 %. Из такого никеля вырезались образцы размером  $25 \times 5 \times 2$  мм. Далее образцы шлифовались для получения плоской поверхности и полировались. На заключительной стадии образцы отжигались при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 0.5 ч.

Второй тип образцов с высокой плотностью дислокаций готовился следующим образом. Никель предварительно деформировался более чем на 20 %. Далее образцы отжигались при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 0.5 ч и вновь деформировались на 15 %. Затем шлифовались для получения плоской поверхности и полировались. Внешне оба типа образцов выглядели одинаково: полированные с плоской поверхностью и одинаковыми размерами  $25 \times 5 \times 2$  мм.

Плотность дислокаций определялась по уширению рентгеновских дифракционных линий (111) и (222) [4]. Съёмка производилась на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{FeK}\alpha$ -излучения.

Для того чтобы условия проведения эксперимента были максимально одинаковыми для обоих типов образцов, использовалась следующая методика. В электролитической ячейке находилось два никелевых анода: один с высокой плотностью дислокаций, другой — с низкой. Катод в электролитической ячейке был один, он был общим для обоих анодов. Материал катода — никель. С помощью источника тока задавался ток на аноде с высокой плотностью дислокаций. Специальная электронная схема поддерживала потенциал второго анода (с низкой плотностью дислокаций) равным потенциалу первого анода (с высокой плотностью дислокаций). Неравенство потенциалов анодов не превышало 0.01 мВ. Потенциал анодов определялся при помощи хлорсеребряного электрода. Ток каждого анода измерялся отдельным цифровым амперметром. Ошибка при измерении тока не превышала 0.1 %. Во всех экспериментах использовался электролит, содержащий 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0.5 М  $\text{NaCl}$ . Для того чтобы растравливание поверхности образца не сильно

### Значения плотности анодного тока при различной плотности дислокаций в никелевом аноде

Плотность анодного тока, А/см <sup>2</sup>		Потенциал анода, В
Плотность дислокаций в аноде, 10 <sup>9</sup> см <sup>-2</sup>	Плотность дислокаций в аноде, 10 <sup>10</sup> см <sup>-2</sup>	
0.4 · 10 <sup>-3</sup>	1.5 · 10 <sup>-3</sup>	0.23
1.5 · 10 <sup>-3</sup>	4.5 · 10 <sup>-3</sup>	0.24
5 · 10 <sup>-3</sup>	10 · 10 <sup>-3</sup>	0.25

изменяло площадь поверхности образца, время проведения эксперимента при каждом режиме не превышало 120 с, температура электролита — 21 °С.

**Результаты и их обсуждение.** Результаты измерения плотности анодного тока для никелевых анодов обоих типов представлены в таблице. Потенциалы никелевых анодов приведены по водородной шкале. Из приведённых данных видно, что плотность тока для анода с высокой плотностью дислокаций всегда выше, чем плотность тока для анода с низкой плотностью дислокаций.

Если эксперимент, в ходе которого потенциалы никелевых анодов составляли 0.24 В (при этом плотности анодного тока для анодов с различной плотностью дислокаций отличались в 3 раза), провести в течение 0.5 ч, то становятся заметны качественные различия анодного процесса для двух типов анодов. На рис. 1 приведены фотографии поверхности никелевых анодов после травления в течение 0.5 ч. Фотографии 1, а и 1, б получены на оптическом микроскопе. На них представлен общий вид образцов. Фотографии 1, в и 1, г получены с помощью растрового электронного микроскопа.

На фотографиях видно, что травление никелевых анодов с низкой плотно-

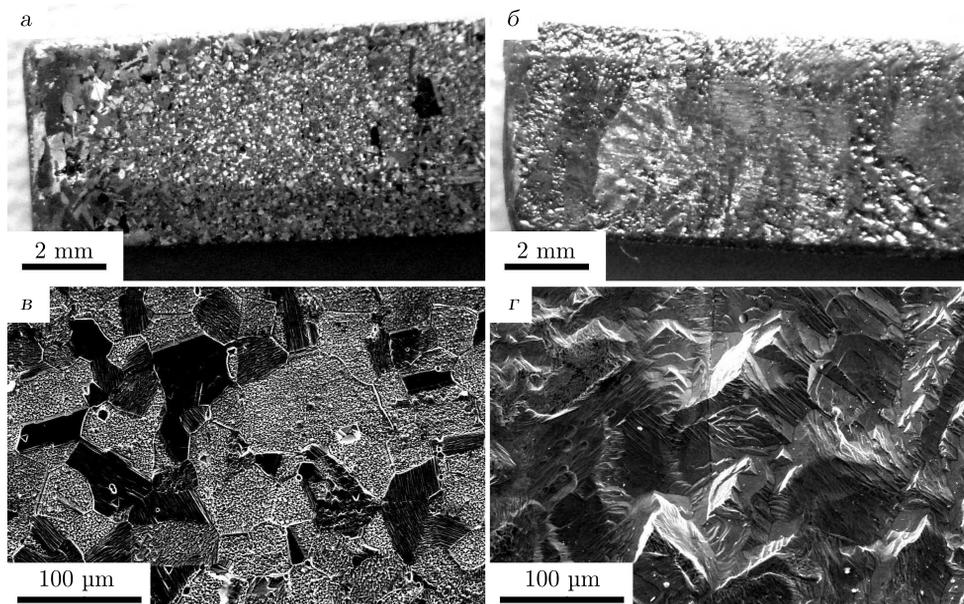


Рис. 1. Поверхность никелевых анодов после электролитического травления: анод с плотностью дислокаций 10<sup>9</sup> см<sup>-2</sup> (а, в); анод с плотностью дислокаций 10<sup>10</sup> см<sup>-2</sup> (б, г); фотографии получены с помощью оптического (а, б) и электронного растрового микроскопов (в, г)

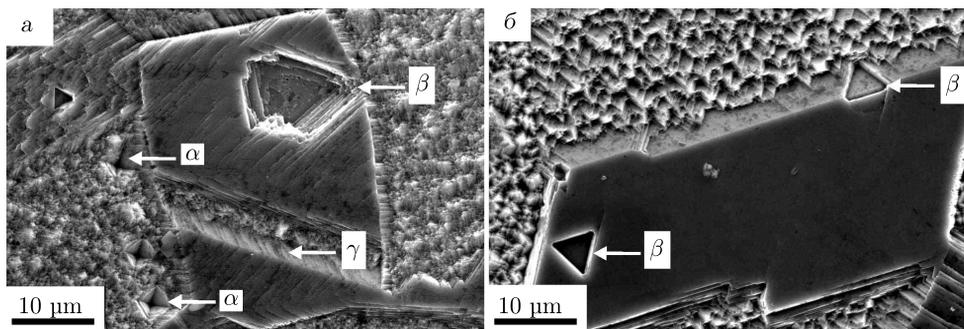


Рис. 2. Поверхность никелевого анода с плотностью дислокаций  $10^9 \text{ см}^{-2}$  после электролитического травления (фотографии получены с помощью электронного растрового микроскопа)

стью дислокаций происходит достаточно однородно вдоль поверхности образца. При этом хорошо выявляется зёрненная структура образца. Ориентировку зёрен можно определить по виду ямок, возникающих в процессе травления. Если плоскость поверхности зерна близка к кристаллографической плоскости (100), то на поверхности такого зерна ямки травления имеют ось вращения четвёртого порядка (на рис. 2 такие ямки указаны стрелочками с буквой  $\alpha$ ). На поверхности зерна, у которого плоскость поверхности близка к плоскости (111), ямки травления имеют ось симметрии третьего порядка (на рис. 2 такие ямки указаны стрелочками с буквой  $\beta$ ).

На рис. 2 видно, что зёрна, имеющие разную ориентацию относительно поверхности образца, травятся с разной скоростью и имеют разную шероховатость поверхности. Зёрна, у которых плоскость поверхности близка к кристаллографической плоскости (111), имеют гладкую поверхность и травятся медленнее, чем зёрна, у которых плоскость поверхности близка к кристаллографической плоскости (100). Поэтому зёрна с первой ориентацией выступают над общей поверхностью образца. Боковая поверхность таких зёрен также близка к кристаллографической плоскости (111). Ямка травления на такой поверхности имеет ось симметрии третьего порядка (рис. 2, б).

Доказательством того, что зёрна, у которых плоскость поверхности близка к кристаллографической плоскости (111), выступают над общей поверхностью образца, то есть растворяются с минимальной скоростью, служит следующее обстоятельство. На рис. 2, а ямки травления, помеченные стрелочками с буквой  $\alpha$ , имеют более светлую нижнюю часть по сравнению с верхней частью, а зерно с ориентацией, близкой к кристаллографической плоскости (111), наоборот, имеет более светлую верхнюю часть (на рис. 2, а помечена буквой  $\gamma$ ). Такой эффект (неоднородности яркости объектов) возникает из-за того, что электронный луч в микроскопе падает на поверхность образца не под прямым углом. Часто это делается специально для того, чтобы отличить впадины от выступающих частей образца.

Совершенно иной выглядит поверхность образца с высокой плотностью дислокаций (рис. 1, б и 1, г). Травление никелевого анода происходило довольно неравномерно. Это видно и на фотографиях, полученных в оптическом микроскопе (рис. 1, б) при небольшом увеличении, и на фотографиях, полученных с помощью растрового электронного микроскопа, где увеличение больше (рис. 1, г). В этом случае зёрненная структура не проявляется.

Объяснить полученные результаты можно следующим образом. В образцах с низкой плотностью дислокаций в процессе отжига при  $900^\circ\text{C}$  в течение 0.5 ч сформировалась однородная вдоль поверхности образца структура со средним размером зёрен 40–60 мкм и плотностью дислокаций порядка  $10^9 \text{ см}^{-2}$ . Отношение уширения рентгеновской дифракционной линии (222)  $\beta_{222}$  к уширению линии (111)  $\beta_{111}$  составляло примерно 3.15, что близко к отношению  $\sec \theta_{222} / \sec \theta_{111} = 2.86$ , где  $\theta_{222}$  и  $\theta_{111}$  — углы дифракции рентгеновских линий (222) и (111) соответственно. Близость этих отношений свидетельствует о том, что большинство дислокации внутри зёрен собраны в границы субзёрен (малоугловые границы) [15], то есть дислокации расположены не хаотично. Однородность и упорядоченность структуры вдоль поверхности образца привела к однородному травлению отожжённых образцов. Никель обладает гранецентрированной кубической решёткой, в которой плоскость (111) наиболее плотно упакована и поэтому обладает минимальной поверхностной энергией. Поэтому зёрна, поверхность которых близка к этой кристаллографической плоскости, будут слабо растравливаться и скорость растворения таких зерен будет минимальной.

В образцах, подвергавшихся деформированию после отжига, сформировалась совершенно иная структура. В процессе деформации на 15 % происходит движение и размножение дислокаций. Последнее обстоятельство приводит к увеличению плотности дислокаций примерно на порядок. Деформация на 15 % не вызывает образования новых границ зёрен [16]. Поэтому увеличение скорости растворения никеля можно объяснить только увеличением плотности дислокаций. Движение дислокаций привело к смещению и развороту отдельных областей образца относительно друг друга, то есть упорядоченная зёрненная структура никеля, сформировавшаяся после отжига, разрушилась. Поэтому электрохимическое травление не выявило чёткой зёрненной структуры. Часто пластическая деформация происходит очень неравномерно, что должно привести к неравномерному распределению дислокаций в объёме образца, а это должно вызвать неравномерное растворение никелевого анода вдоль поверхности образца. Отношение уширения рентгеновской дифракционной линии (222)  $\beta_{222}$  к уширению линии (111)  $\beta_{111}$  составляло примерно 5.43, что близко к отношению  $\text{tg } \theta_{222} / \text{tg } \theta_{111} = 5.72$ . Это свидетельствует о том, что дислокации распределены в образце хаотично [15]. Это обстоятельство также свидетельствует в пользу неравномерного распределения дислокаций в объёме деформированного никеля.

### Заключение.

1. Увеличение плотности дислокаций приводит к росту скорости растворения никелевого анода в кислом хлоридном электролите. Увеличение плотности дислокаций на порядок величины от  $10^9$  до  $10^{10} \text{ см}^{-2}$  приводит к росту скорости растворения никеля в несколько раз.
2. В образцах с низкой плотностью дислокаций скорость растворения зёрен зависит от их ориентации. Наиболее медленно растворяются зёрна, у которых плоскость поверхности близка к кристаллографической плоскости (111).
3. Деформация никеля приводит к хаотическому и неравномерному распределению дислокаций в объёме образцов, что вызывает неравномерное растворение никелевых анодов вдоль поверхности образцов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/ REFERENCES

1. Tao Zhang, Yawei Shao, Guozhe Meng, Zhongyu Cui, Fuhui Wang, “Corrosion of hot extrusion AZ91 magnesium alloy: I-relation between the microstructure and corrosion behavior”, *Corrosion Science*, 2011, vol. 53, no. 2, pp. 1960–1968 doi: [10.1016/j.corsci.2011.02.015](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.02.015).
2. T. Balusamy, Satendra Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, “Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behaviour of AISI 409 stainless steel”, *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, no. 11, pp. 3826–3834 doi: [10.1016/j.corsci.2010.07.004](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.07.004).
3. K. Gopala Krishna, K. Sivaprasad, T.S.N. Sankara Narayanan, K.C. Hari Kumar, “Localized corrosion of an ultrafine grained Al–4Zn–2Mg alloy produced by cryorolling”, *Corrosion Science*, 2012, vol. 60, no. 1, pp. 82–89 doi: [10.1016/j.corsci.2012.04.009](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.009).
4. K. D. Ralston, D. Fabijanic, N. Birbilis, “Effect of grain size on corrosion of high purity aluminium”, *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, no. 4, pp. 1729–1736 doi: [10.1016/j.electacta.2010.09.023](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.023).
5. Hiroyuki Miyamoto, Kohei Harada, Takuro Mimaki, Alexei Vinogradov, Satoshi Hashimoto, “Corrosion of ultra-fine grained copper fabricated by equal-channel angular pressing”, *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, no. 5, pp. 1215–1220 doi: [10.1016/j.corsci.2008.01.024](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.01.024).
6. M. Ben-Haroush, G. Ben-Hamu, D. Eliezer, L. Wagner, “The relation between microstructure and corrosion behavior of AZ80 Mg alloy following different extrusion temperatures”, *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, no. 6, pp. 1766–1778 doi: [10.1016/j.corsci.2008.03.003](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.003).
7. Yongxing Wang, Weimin Zhao, Hua Ai, Xiaoguang Zhou, Timing Zhang, “Effects of strain on the corrosion behaviour of X80 steel”, *Corrosion Science*, 2011, vol. 53, no. 9, pp. 2761–2766 doi: [10.1016/j.corsci.2011.05.011](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.011).
8. R. K. Ren, S. Zhang, X. L. Pang, K. W. Gao, “A novel observation of the interaction between the macroelastic stress and electrochemical corrosion of low carbon steel in 3.5 wt% NaCl solution”, *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 85, no. 1, pp. 283–294 doi: [10.1016/j.electacta.2012.08.079](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.08.079).
9. Baotong Lu, Jingli Luo, “A phenomenological model for non-Faradaic material loss in flowing electrolyte without solid particle”, *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 56, no. 1, pp. 559–565 doi: [10.1016/j.electacta.2010.09.010](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.010).
10. Z. Y. Liu, X. G. Li, Y. F. Cheng, “In-situ characterization of the electrochemistry of grain and grain boundary of an X70 steel in a near-neutral pH solution”, *Electrochemistry Communications*, 2010, vol. 12, no. 7, pp. 936–938 doi: [10.1016/j.elecom.2010.04.025](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.04.025).
11. Yuan Yuan, Liang Li, Chao Wang, Yongyan Zhu, “Study of the effects of hydrogen on the pitting processes of X70 carbon steel with SECM”, *Electrochemistry Communications*, 2010, vol. 12, no. 12, pp. 1804–1807 doi: [10.1016/j.elecom.2010.10.031](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.10.031).
12. J. G. Brunner, J. May, H. W. Höppel, M. Göken, S. Virtanen, “Localized corrosion of ultrafine-grained Al–Mg model alloys”, *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, no. 6, pp. 1966–1970 doi: [10.1016/j.electacta.2009.11.016](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.016).
13. Koji Fushimi, Takatoshi Shimada, Hiroki Habazaki, Hidetaka Konno, Masahiro Seo, “Mechano-electrochemistry of a passive surface using an in situ micro-indentation test”, *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, no. 4, pp. 1773–1780 doi: [10.1016/j.electacta.2010.07.038](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.038).
14. А. Д. Васильев, “Влияние плотности дислокаций в никеле и железе на кинетику анодного процесса в хлористом электролите” // *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2012. № 3(28). С. 208–210 doi: [10.14498/vsgtu1096](https://doi.org/10.14498/vsgtu1096). [А. Д. Васильев, “Influence of density of dislocations in Ni and Fe on kinetics of anode process in chloride electrolyte”, *Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Univ. Ser. Fiz.-Mat. Nauki*, 2012, no. 3(28), pp. 208–210 (In Russian)].
15. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев, *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия*. М.: Металлургия, 1982. 632 с. [Ya. S. Umansky, Yu. A. Skakov, A. N. Ivanov, L. N. Rastorguev, *Kristallografiya*,

*rentgenografiya i elektronnaya mikroskopiya* [Crystallography, X-Ray Diffraction and Electron] Microscopy, Moscow, Metallurgiya, 1982, 632 pp. (In Russian)]

16. О. А. Кайбышев, Р. З. Валиев, *Границы зерен и свойства металлов*. М.: Металлургия, 1987. 214 с. [O. A. Kaibyshev, R. Z. Valiev, *Granitsy zeren i svoystva metallov* [Grain Boundaries and Properties of Materials], Moscow, Metallurgiya, 1987, 214 pp. (In Russian)]

Поступила в редакцию 18/VIII/2013;  
в окончательном варианте — 25/X/2013;  
принята в печать — 25/X/2013.

MSC: 74N15; 74-05

## INFLUENCE OF DISLOCATION DENSITY OF NICKEL ON DISSOLUTION KINETICS IN ACIDIC CHLORIDE ELECTROLYTE

*A. D. Vasilyev*

Samara State Technical University,  
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation.

*An influence of dislocation density of nickel's anode on the density of anode current and the homogeneity of anode's dissolution along the surface in the acidic chloride electrolyte was studied. To create the dislocation density of about  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ , nickel was annealed at the temperature of  $900^\circ\text{C}$  for 0.5 hour. To raise the dislocation density up to  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , nickel was deformed by 15% through forging. It was detected that an increase of dislocation density of one order of magnitude enlarged the density of anode current by several times over. An electrochemical etching of annealed nickel was occurring fairly even along the surface of sample revealing the well-formed grain structure. Dissolution of deformed nickel was uneven along the surface, and the grain structure was not discovered.*

**Keywords:** *nickel dislocation density anode current density, etching, grain structure.*

Received 18/VIII/2013;  
received in revised form 25/X/2013;  
accepted 25/X/2013.

ISSN: 2310-7081 (online), 1991-8615 (print); doi: <http://dx.doi.org/10.14498/vsgtu1283>  
© 2014 Samara State Technical University.

**Citation:** A. D. Vasilyev, "Influence of Dislocation Density of Nickel on Dissolution Kinetics in Acidic Chloride Electrolyte", *Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Univ., Ser. Fiz.-Mat. Nauki* [J. Samara State Tech. Univ., Ser. Phys. & Math. Sci.], 2014, no. 2 (35), pp. 149–155. doi: [10.14498/vsgtu1283](http://dx.doi.org/10.14498/vsgtu1283). (In Russian)

**Author Details:** *Alexey D. Vasilyev* (07.05.1958–19.02.2014) (Dr. Phys. & Math. Sci.).