

УДК 544:138

КОМБІНОВАНА ВИСОКО- ТА НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА МОДИФІКАЦІЯ АМОРФНОГО МЕТАЛЕВОГО СПЛАВУ Fe – Si – B

Т. Переверзева¹, О. Герцик¹, Н. Пандяк²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: djunjer1@gmail.com

²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна

Досліджено електрохімічні характеристики аморфного сплаву Fe₈₀Si₆B₁₄, підданого комбінованій високо- та низькотемпературній модифікації, у 0,5 М водному розчині NaCl за різних температур середовища методами потенціометрії та циклічної вольтамперометрії. Поява нанокристалічної фази після попереднього нагрівання за температури, близької до початку процесу кристалізації, позитивно впливає на електрохімічні параметри аморфного сплаву. Охолодження при 77 К сповільнює всі дифузійні процеси, проте супроводжується дисоціативною адсорбцією води з залишкової атмосфери із формуванням поверхневих гідроксидів, які захищають поверхню аморфного сплаву від корозійного впливу агресивних середовищ. З'ясовано, що комбінована різнотемпературна обробка поліпшує стійкість до розчинення зразків сплаву Fe₈₀Si₆B₁₄ у агресивному середовищі натрій хлориду.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, корозійна тривкість, температурна модифікація, агресивне середовище.

Швидкісне охолодження, яке використовують у технології виготовлення аморфних сплавів, гальмує процес дифузії в твердій фазі [1]. Унаслідок цього в аморфних металевих сплавах (АМС) нема таких дефектів, як вторинні фази, сегрегація, які звичайно формуються внаслідок дифузії під час повільного охолодження. З огляду на це АМС вважають ідеальними хімічно гомогенними сплавами, особливо тривкими до корозії та здатними витримувати екстремальні умови. Структурні зміни в аморфних сплавах, спричинені різними зовнішніми впливами, пов'язані з процесами релаксації і супроводжуються зняттям надлишкових напружень, а також зменшенням надлишкового вільного об'єму. У цьому випадку змінюються фізико-хімічні властивості АМС [2–5], тому нашою метою був пошук оптимальних режимів термообробки, можливого комбінування високо- та низькотемпературного впливу для підвищення термічної і корозійної стабільності аморфних сплавів з їхнім подальшим цільовим застосуванням у пристроях, які використовують у різних температурних режимах.

Об'єктами дослідження були зразки аморфного сплаву $Fe_{80}Si_6B_{14}$ у вигляді стрічки шириною 2 см і товщиною 25 мкм, одержані методом спінінгування розплаву в Інституті металофізики НАН України, м. Київ [6]. За технологією одержання стрічки АМС розрізняють контактний (к), безпосередньо прилеглий до охолоджувального барабана і зовнішній (з) боки, які відрізняються рельєфом поверхні та фізико-хімічними властивостями [7]. Тому корозійні властивості поверхонь сплавів досліджували окремо.

Протикорозійні властивості поверхні $Fe_{80}Si_6B_{14}$ досліджували в 0,5 М водному розчині NaCl ($T_{p-ny} = 273$ та 313 К) хронопотенціометрично, а також вольт-амперометрично в інтервалі від -1,5 до +0,5 В зі швидкістю сканування потенціалу 20 мВ/с. Схема гальванічного елемента: робочий АМС-електрод // 0,5 М водний розчин NaCl // Ag / AgCl / нас. р-н KCl – електрод порівняння. Допоміжний електрод – платинова пластинка (0,75 см²). Для реєстрації зміни електрохімічних параметрів використовували установку Jaisle Potentiostat / Galvanostat IMP 88 PC-R, точність вимірювання $E = \pm 0,005$ В, $I = \pm 0,03$ мА [8]. Зразки нагрівали в муфельній печі при $T = 473$ К, а охолоджували в середовищі рідкого азоту при $T = 77$ К. Тривалість обробки – 1 год.

Результати хронопотенціометричних досліджень у 0,5 М розчині NaCl попередньо термооброблених зразків $Fe_{80}Si_6B_{14}$ (табл. 1) засвідчили, що така обробка сприяє підвищенню їхньої корозійної тривкості. Більший зсув вільних потенціалів поверхні сплаву в анодний бік простежується у випадку обробки за високих температур з подальшим охолодженням при $T = 77$ К. Низькомпературна обробка та подальше після охолодження нагрівання виявились менш ефективними, проте така почерговість температурної обробки також поліпшує корозійну тривкість зразків.

Таблиця 1

Результати хронопотенціометричного дослідження АМС $Fe_{80}Si_6B_{14}$, підданого попередній термообробці, у 0,5 М водному розчині NaCl; $E = E_c \pm 0,02$ В

Температурна обробка АМС	Бік	$-E_0$, В	$-E_{20}$, В	$ \Delta E $, В	$v_{60} \cdot 10^4$, В/с
Вихідний	к	0,57	0,68	0,11	6,00
	з	0,60	0,71	0,11	13,05
473 К	к	0,54	0,59	0,05	4,02
	з	0,57	0,65	0,08	8,58
77 К	к	0,57	0,64	0,07	0,31
	з	0,63	0,61	0,02	0,35
473 + 77 К	к	0,58	0,58	0,01	0,37
	з	0,58	0,61	0,03	0,79
77 + 473 К	к	0,56	0,69	0,13	8,18
	з	0,50	0,66	0,16	14,82

Примітка: E_{20} – значення потенціалу через 20 хв хронопотенціометрії.

Різний ефект впливу термообробки пов'язаний з тим, що низькі й високі температури впливають по-різному. У разі нагрівання до температури, близької до початку процесу кристалізації, можна очікувати на появу нанокристалічної фази, наявність якої, як відомо [9], позитивно впливає на фізико-хімічні параметри аморфного металевого сплаву. Низькі температури чинять зовсім інший вплив, оскільки охолодження сповільнює всі дифузійні процеси, проте може супроводжуватись дисоціативною адсорбцією води з залишкової атмосфери з формуванням поверхневих гідроксидів [10], які захищають поверхню від корозійного впливу агресивних середовищ.

Визначені різниці між початковим і зафіксованим через 20 хв значеннями потенціалу $\Delta E \approx 0,01 \pm 0,16$ В (див. табл. 1) дають змогу припускати високу стабільність у часі термооброблених зразків сплаву у 0,5 М водному розчині NaCl. Швидкості усталення значення вільного потенціалу (за перші 60 с) зразків, охолоджених при $T = 77$ К, є нижчими ніж вихідного (див. табл. 1). Нагрівання та попереднє охолодження з подальшим нагріванням, очевидно, сприяють прискоренню і тих процесів, які надалі відбуваються в зразках, зокрема, зростає швидкість усталення потенціалу (v_{60}) зразків АМС у агресивному середовищі натрій хлориду (див. табл. 1).

Унаслідок дослідження зразків $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, підданих попередній високо- та низькотемпературній обробці, в агресивному середовищі 0,5 М NaCl із додатковою циклічною розгорткою потенціалу, отримано дещо іншу залежність (табл. 2).

Таблиця 2

Електрохімічні параметри корозії стрічки АМС $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ у 0,5 М водному розчині NaCl ($T = 298$ К), підданій попередній термообробці, залежно від кількості циклів сканування потенціалу. $i = i_c \pm 0,05 \cdot 10^{-4}$ А/см², $E = E_c \pm 0,02$ В

Цикл	Бік	Температурна обробка									
		Вихідний		473 К		77 К		473 + 77 К		77 К + 473 К	
		$-E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}} \cdot 10^4, \text{А/см}^2$	$-E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}} \cdot 10^4, \text{А/см}^2$	$-E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}} \cdot 10^4, \text{А/см}^2$	$-E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}} \cdot 10^4, \text{А/см}^2$	$-E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}} \cdot 10^4, \text{А/см}^2$
1	к	0,69	12,8	0,94	19,3	0,58	5,40	0,69	2,26	0,92	2,45
	з	0,72	1,38	0,96	1,62	0,66	7,08	1,01	1,86	0,86	5,78
5	к	0,74	24,3	0,96	21,0	0,69	6,84	0,74	6,37	0,75	2,28
	з	0,73	8,45	0,94	16,2	0,71	9,34	0,74	2,66	0,83	7,80
10	к	0,75	16,6	0,97	12,3	0,73	7,31	0,76	3,96	0,77	1,64
	з	0,77	4,73	0,98	12,9	0,72	7,53	0,74	2,06	0,89	4,43

Якщо порівняти електрохімічну активність поверхонь аморфного сплаву, то густини струмів корозії контактної поверхні вихідного, відпаленого і зразка, який спочатку нагріли, а потім охолодили, є вищими, ніж зовнішньої (див. табл. 2). І навпаки, якщо охолодити зразок в азоті або спочатку його охолодити, а потім нагріти, то густини струмів корозії зовнішньої поверхні є вищими, ніж контактної. Різниця в електрохімічній поведінці пов'язана з різним вмістом нанокристалічної фази поверхонь зразків. Зовнішня поверхня АМС унаслідок особливостей технології одержання вже містить нанокристали, тоді як поява нанокристалічної фази контактної поверхні пов'язана з нагріванням, яке супроводжується порадкуванням структури.

Вольтамперометричне дослідження, яке полягає в накладанні додаткових напружень, засвідчило, що нагрівання до $T = 473$ К значно знижуватиме стійкість до корозії зовнішньої поверхні стрічки. Це відображається зсувом значень потенціалів корозії на 0,25 В у катодний бік порівняно з вихідним зразком та інтенсифікацією окиснювальних процесів (зростають у два рази струми корозії), потенціали корозії контактної поверхні також зсуватимуться до більш від'ємних. Охолодження при $T = 77$ К є доволі ефективною обробкою, тоді як комбінована термообробка практично не вплинула на електрохімічні параметри корозії.

Зміна температури агресивного середовища впливає на швидкість дифузії, перенапругу електродних потенціалів, розчинність продуктів корозії, і як наслідок – швидкість корозії значно збільшується. Якщо швидкість корозії контрольована дифузією кисню, то для заданої концентрації O_2 швидкість приблизно зростає вдвічі з підвищенням температури на кожні 30 °С. У відкритому об'ємі, з якого розчинений кисень може вивільнятися, швидкість корозії збільшується з підвищенням температури до 80 °С, причому зменшується до дуже низького значення в разі закипання води [11]. Таке різке зниження пов'язане з помітним зменшенням розчинності кисню у воді, і цей ефект врешті-решт пригнічує прискорений вплив власне температури. У закритій системі кисень не може вивільнятися, тому швидкість корозії надалі збільшується з підвищенням температури доти, доки весь кисень не буде використаний. Якщо корозія супроводжується виділенням кисню, то швидкість її зростає більш ніж удвічі з підвищенням температури на 30 °С. Наприклад, швидкість корозії залізних сплавів у соляній кислоті подвоюється з підвищенням температури на кожні 10 °С [11].

Результати хронопотенціометричних досліджень вихідних та модифікованих зразків $Fe_{80}Si_6B_{14}$ за температури агресивного середовища $T = 313$ К (див. табл. 3) засвідчили, що найсуттєвіший вплив чинить попереднє нагрівання зразків.

Таблиця 3

Результати хронопотенціометричного дослідження АМС $Fe_{80}Si_6B_{14}$ у 0,5 М водному розчині NaCl за температури агресивного середовища $T = 313$ К

Температурна обробка	Бік	$-E_0$, В	$-E_{20}$, В	ΔE , В	$v_{60} \cdot 10^4$, В/с
Вихідний	к	0,63	0,68	0,05	0,82
	з	0,63	0,69	0,06	0,77
473 К	к	0,58	0,59	0,01	0,20
	з	0,63	0,62	0,01	0,44
77 К	к	0,55	0,66	0,11	0,43
	з	0,68	0,67	0,01	0,15
473 + 77 К	к	0,64	0,67	0,03	0,14
	з	0,66	0,62	0,04	0,42
77 + 473 К	к	0,63	0,65	0,02	0,21
	з	0,67	0,68	0,01	0,02

Аналіз електрохімічних параметрів модифікованих зразків АМС у водному розчині натрій хлориду при $T = 313$ К свідчить про найвищу корозійну стійкість попередньо нагрітого зразка і найнижчу – зразка, підданого комбінованій обробці, а саме – нагрівання-охолодження (див. рисунок 1, табл. 4). Під час контакту з агресивним середовищем за підвищеної температури та сканування потенціалу корозійна тривкість усіх зразків знижується. Отже, підвищення температури агресивного середовища знижує стійкість до розчинення $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$.

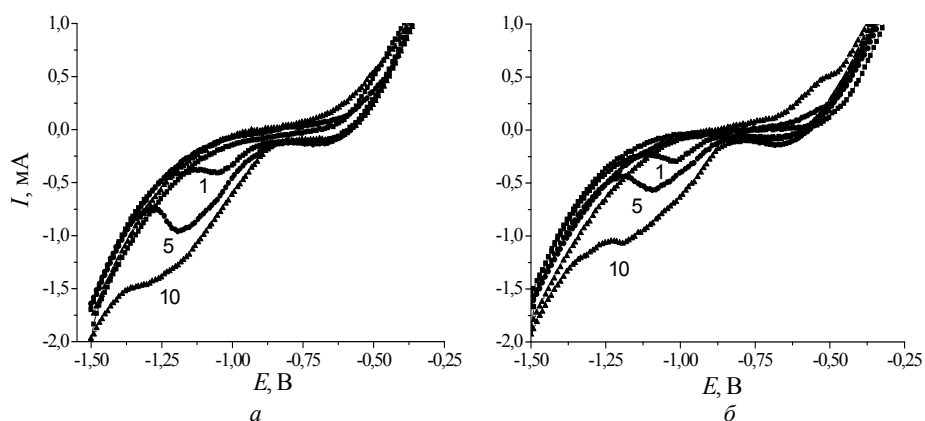


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми контактної (а) та зовнішнього (б) боків зразка АМС $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, охолодженого при $T = 77$ К, у 0,5 М водному розчині NaCl за температури агресивного середовища $T = 313$ К (1, 5, 10 – номери циклів).

Таблиця 4

Електрохімічні параметри корозії $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ у 0,5 М водному розчині NaCl за температури агресивного середовища $T = 313$ К залежно від кількості циклів сканування потенціалу

Цикл	Бік	Температурна обробка							
		473 К		77 К		473 + 77 К		77 + 473 К	
		$-E_{\text{кор.}}$, В	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^4$, А/см ²	$-E_{\text{кор.}}$, В	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^4$, А/см ²	$-E_{\text{кор.}}$, В	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^4$, А/см ²	$-E_{\text{кор.}}$, В	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^4$, А/см ²
1	к	0,63	51,99	0,68	4,31	0,76	2,08	0,80	4,50
	з	0,68	15,77	0,73	5,16	0,85	4,70	0,75	5,66
5	к	0,72	28,16	0,84	1,33	0,87	2,74	0,78	7,86
	з	0,74	6,86	0,81	2,57	0,91	7,06	0,84	4,61
10	к	0,74	55,59	0,93	17,58	0,98	2,01	0,87	5,39
	з	0,75	10,31	0,87	7,63	1,00	3,24	0,91	7,67

Розраховані на підставі результатів температурних досліджень енергії активації процесів розчинення у 0,5 М водному розчині NaCl контактної і зовнішнього боку АМС $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ (табл. 5) свідчать про підвищення швидкості процесу розчинення контактної боку за всіх видів попередньої обробки та зниження швидкості для зовнішнього.

Однак впливи різних видів обробки є неоднозначними. Зі збільшенням тривалості контакту сплаву з агресивним середовищем значення енергії активації також змінюється, що пов'язано, очевидно, зі складними процесами розчинення та пасивації [12].

Таблиця 5

Енергія активації процесу розчинення $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ у 0,5 М водному розчині NaCl за температури агресивного середовища
 $T = 313 \text{ K}$

Температурна обробка	Бік	E_a , кДж/моль		
		Цикл		
		1	5	10
Вихідний	к	636,5	238,1	148,4
	з	154,2	343,6	119,7
473 К	к	280,9	12,64	427,7
	з	646,2	244,5	64,96
77 К	к	64,03	465,0	249,2
	з	89,83	366,5	313,5
473 + 77 К	к	23,57	507,6	192,6
	з	263,2	277,2	128,6
77 + 473 К	к	172,6	351,5	337,9
	з	115,0	149,3	155,9

1. *Sheng G., Yong L.* Estimation of critical cooling rates for formation of amorphous alloys from critical sizes // *J. Non-Cryst. Sol.* 2012. Vol. 358. P. 2753–2758.
2. *Брехаря Г. П., Гиржон В. В., Смоляков А. В., Немошкаленко В. В.* Влияние термоциклической обработки на структурное состояние аморфных сплавов системы Fe-B // *Металлофиз. новейшие технологии.* 1997. Т. 19. № 12. С. 69–74.
3. *Voichyshyn L. M., Hertsyk O. M., Kovbuz M. O.* et al. Properties of amorphous alloys of Al-REM-Ni and Al-REM-Ni-Fe systems with nanocrystalline structure // *Mat. Sci.* 2013. Vol. 48. Is. 4. P. 555–559.
4. *Переверзева Т. Г., Герцик О. М., Бойчишин Л. М., Пандяк Н. Л.* Вплив термообробки на формування поверхневих шарів аморфних сплавів Al-P3M-П1М // *Металлофиз. новейшие технологии.* 2011. Т. 33. С. 557–563.
5. *Voichyshyn L., Kovbuz M., Hertsyk O.* et al. Catalytic generation of hydrogen by amorphous and nanostructured alloys Fe-Nb-B doped by RE (Y, Gd, Tb, Dy) // *XIXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and Advanced Materials.* Czestochowa, Poland, 2013. P. 129.
6. *Bednarska L. M., Hertsyk O. M., Kovbuz M. O.* Electrochemical behaviour of Fe-Me-Si-B structurized amorphous electrodes in aqueous solutions of sodium chloride // *J. Mater. Sci.* 2005. Vol. 41. Is. 5. P. 653–659.
7. *Dominguez-Crespo M. A., Torre-Huerta A. M., Brachetti-Sibaja B., Flores-Vela A.* Electrochemical performance of Ni-RE (RE = rare earth) as electrode material for hydrogen evolution reaction in alkaline medium // *Corr. Sci.* 2011. Vol. 36. P. 135–151.
8. *Герцик О. М., Ковбуз М. О., Єзерська О. А., Переверзева Т. Г.* Модифікація поверхні магнітомяких аморфних сплавів олігомерами з метою створення стійких антикорозійних покривів // *Фіз.-хім. механ. матеріалів.* 2011. Т. 47. № 3. С. 116–121.
9. *Bednarska L., Mudry S., Kovbuz M.* et al. Nanocrystallization and structure of $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ amorphous alloy // *J. Non-Crystal. Sol.* 2008. Vol. 354. P. 4359–4362.

10. *Hertsyk O. M., Kovbuz M. A., Pereverzeva T. G. et al.* An effect of low temperature processing on stability of physical and chemical properties of amorphous alloy $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. Vol. 86. Is. 6. P. 802–806.
11. *Улиг Г. Г., Реві Р. У.* Коррозия и борьба с ней. Л.: Химия, 1989. Р. 104–108.
12. *Герцик О., Ходовицька В., Переверзева Т., Пандяк Н.* Електрохімічний імпеданс поверхонь аморфних сплавів на основі Fe після низькотемпературної модифікації // Львівські хімічні читання – 2015. XV наук. конф. Львів, 2015. С. Ф43.

COMBINED HIGH- AND LOW –TEMPERATURE MODIFICATION OF THE AMORPHOUS METALLIC ALLOY Fe – Si – B

T. Pereverzieva¹, O. Hertsyk¹, N. Pandiak²

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kirila and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: djunjer1@gmail.com*

²*Ukrainian State University of Forestry and Wood Technology,
General Chuprynka Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine*

Corrosion parameters of the amorphous metallic alloy $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ after combined high- and low-temperature treatment have been investigated by chronopotentiometric and cyclic voltamperometric (potential range $(-1,5\text{--}+0,5)$ V) methods in 0,5 M aqueous solution of NaCl ($T_s = 273; 313$ K). Small amount of nanocrystalline phase generated after previous heat treatment near the temperature of crystallization process origin have positive influence on electrochemical properties of the amorphous alloy. Cooling at $T = 77$ K decelerating all diffusion processes, but could be attending by dissociative water adsorption from residual atmosphere with formation of surface hydroxides, which protect amorphous alloy surface from corrosion influence of aggressive environment. The analysis of electrochemical parameters of modified samples of the amorphous alloys in an aqueous solution of sodium chloride at $T = 313$ K indicates the highest corrosion resistance of preheated sample and the lowest – the sample after combined treatment, namely heating-cooling. Raising the temperature of corrosive environment reduces resistance to dissolution of $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$. Calculated based on temperature investigations activation energies of dissolution in 0,5 M NaCl aqueous solution contact and outer sides of the amorphous alloy $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ indicated about acceleration of contact side dissolution after all kinds of pretreatment and deceleration to outer side. With increasing duration of the alloy contact with an aggressive environment activation energies are changing apparently due to complex processes of dissolution and passivation. Found that combined treatment at different temperatures improves resistance to dissolution of alloy samples $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ in aggressive environment of sodium chloride.

Key words: amorphous metallic alloys, corrosion stability, temperature modification, aggressive environment.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015
Прийнята до друку 12.01.2016