

УДК 544:138

ВПЛИВ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ І ФОРМИ ЗРАЗКІВ АМОРФНОГО СПЛАВУ НА ЇХНЮ АНТИКОРОЗІЙНУ ТРИВКІСТЬ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

О. Герцик, Л. Бойчишин, М. Ковбуз, М.-О. Даниляк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com*

Виконано порівняльне дослідження компонентного складу поверхні стрічкового й об'ємного зразків аморфних сплавів $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ та $(\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6)_{69}-(\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1)_7-\text{Al}_2-(\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2)_{22}$ (NHRP-6). З'ясовано, що різна швидкість охолодження стрічки (10^6 К/с) і бруска (10^4 К/с) зумовлює вищий вміст Мо, Al, V, Cr та аморфізаторів В і С на поверхні стрічки, що пов'язано з дифузією атомів елементів, а також їхньою здатністю до окиснення.

Оцінено вплив елементного складу і форми на електрохімічні характеристики об'ємного та стрічкового зразків аморфного сплаву NHRP-6 у 0,5 М водних розчинах натрій хлориду, калій гідроксиду та хлоридної кислоти методами хронопотенціометрії та циклічної вольтамперометрії.

Виявлено, що поверхня стрічкових зразків у водних розчинах є стійкішою до електрохімічного розчинення стосовно об'ємних аналогічного складу.

Ключові слова: об'ємні аморфні металеві сплави, стрічкові аморфні металеві сплави, корозійна тривкість.

Характерною властивістю металевих композицій, що здатні утворювати об'ємні аморфні сплави, є багатокомпонентність: не менше трьох-чотирьох компонентів, склад їх близький до складу евтектики, причому до складу евтектики входять інтерметалічні сполуки у вигляді кристалів [1–3]. Особливість їх полягає в складності кристалічної ґратки [4, 5]. Практично вони багатофазові, тобто складаються з потрійних і подвійних фаз, що утворюють аморфну матрицю. Стабільність таких сплавів може бути підвищена легуванням. У цьому разі легувальні компоненти є стабілізуючим чинником унаслідок ізоморфної заміни елементів, тобто атомів аморфізаторів, у базових фазах або в евтектиці [5, 6].

Як магнітомагнітні феромагнетики, аморфні металеві сплави (АМС) на основі заліза мають високу магнітну проникність поряд з низькими енергетичними втратами. Їх широко застосовують у мікро- і радіоелектроніці. З огляду на високу антикорозійну тривкість стрічкових аморфних матеріалів [7–9], можна прогнозувати збереження цієї цінної особливості і в об'ємних зразках, використання яких у сучасних технологіях є перспективним, зокрема, у хімічній промисловості (каталізatori).

Стрічки аморфних сплавів $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ та $(\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6)_{69}-(\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1)_7-\text{Al}_2-(\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2)_{22}$ (NHRP-6) одержано методом швидкого гартування (10^6 К/с) розплаву на охолоджувальному обертовому мідному барабані [10], а тому для них розрізняють контактний і зовнішній боки, які дещо відрізняються рівнем структурованості. Об'ємні загартовані зразки виготовляли у кварцових формах у повітрі [11, 12]. Сплави виготовлено і передано для дослідження Інститутом металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

Дифрактограми досліджуваних сплавів отримували на дифрактометрі DRON-3 M (CuK α -випромінювання в інтервалі кутів 2θ 10°–140°, крок сканування – 0,04°, час сканування в точці – 1 с).

Мікроскопічні дослідження та елементний склад поверхонь зразків проводили електронним мікроскопом-мікроаналізатором PEMMA-102-02.

Самочинну корозію АМС-електродів у агресивних середовищах різної протогенності (0,5 М водні розчини NaCl, KOH та HCl) досліджували хронопотенціометрично. Реєстрували початкове (E_0) та кінцеве (E_t) значення потенціалу, а також швидкість (v) зміни до досягнення його сталого значення протягом спостереження та різницю $\Delta E = E_t - E_0$. Значення вільного потенціалу робочого електрода визначали стосовно срібнохлоридного Cl $^-$ |AgCl|Ag(тв.) електрода, робочий електрод площею 0,25 см 2 – стрічка АМС товщиною 25 мкм (зовнішній і контактний боки) або об'ємний електрод площею 1,28 см 2 , товщиною 7 мм. Тривалість вимірювання – 1 200 с.

Для електрохімічних досліджень методом циклічної вольтамперометрії використовували Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R. Оцінювали корозійні особливості поверхневих процесів за умов циклічного сканування (швидкість – 20 мВ/с) зовнішнього потенціалу, а також тривкість поверхні у повторних багаторазових процесах. Для вольтамперометрії використовували трьохелектродну схему, у якій, окрім робочого та електрода порівняння, є допоміжний електрод площею 1,5 см 2 – платинова пластина. Потенціал ($E_{кор}$) та струм ($i_{кор}$) корозії визначали з поляризаційних кривих для кожного циклу.

Сплав NHRP-6 – багатокомпонентний, містить сім металевих компонентів і чотири аморфізувальні добавки. Радіуси атомів Mo, V і Al відрізняються більшими розмірами від інших компонентів, що сприяє аморфізації сплаву [13]. Уведення чотирьох неметалевих складових забезпечує стабільність його аморфної матриці. Розміри ковалентних радіусів атомів аморфізаторів теж відрізняються (радіус вуглецю є найменшим: C–0,077 нм < B–0,088 нм < P–0,110 нм < Si–0,117 нм) [14].

Як відомо [15], електрохімічні характеристики металевих зразків суттєво залежать від елементного складу та морфології поверхні. Дифрактограми стрічкового й об'ємного зразків NHRP-6 (рис. 1) свідчать про наявність деякої частки кристалічної фази як в об'ємному, так і в стрічковому зразках.

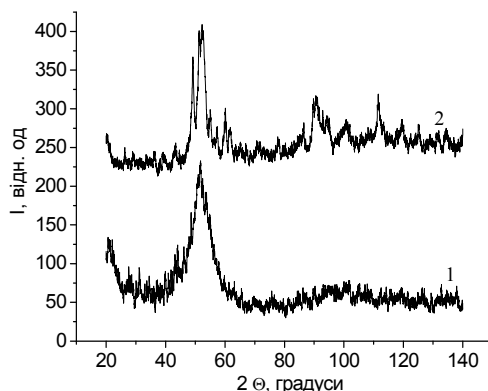


Рис. 1. Дифрактограми зразків NHRP-6: 1 – стрічка; 2 – брусок.

Одержані мікрофотографії поверхонь стрічкового (рис. 2, *а, б, в*) та об'ємного зразків (рис. 2, *г*) є ознакою різниці, що, очевидно, дещо змінює здатність до окиснення АМС у агресивних середовищах.

Контактний бік стрічки (рис. 2, *а, б*) відображає текстуру охолоджувального мідного диска в процесі затвердіння розплаву. Більш розвинута поверхня характерна у випадку об'ємного зразка, що може зумовлювати їхню нижчу антикорозійну стійкість у розчинах з різною протогенністю.

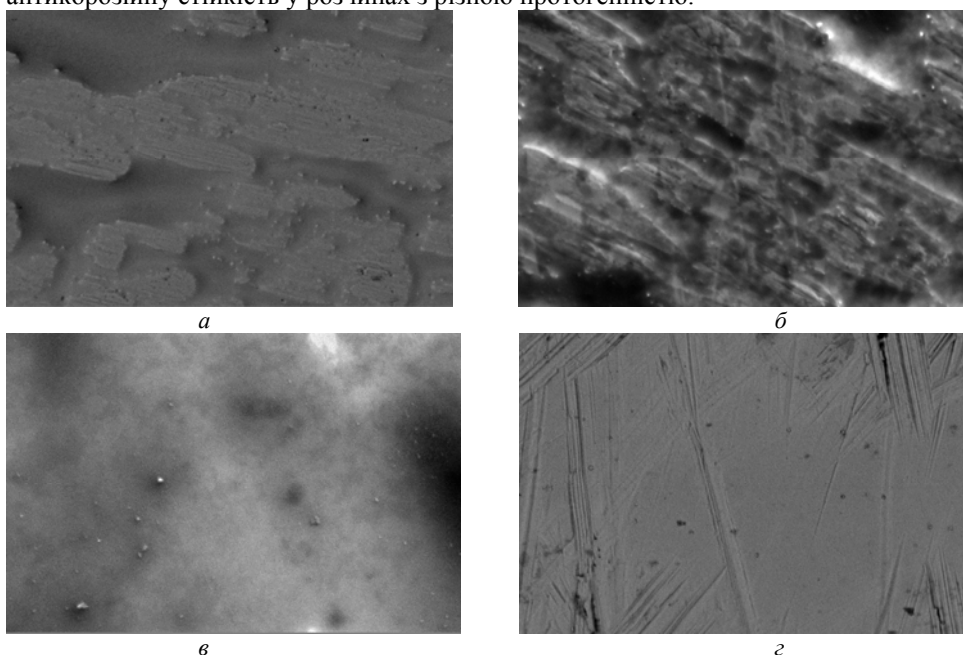


Рис. 2. Мікрофотографії контактної (*а, б*), зовнішньої (*в*) поверхонь стрічки та об'ємного (*г*) АМС $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ (*а*) і NHRP-6 (*б-г*) (збільшення у 600 разів).

З огляду на особливості одержання стрічкових та об'ємних аморфних сплавів методом надшвидкого охолодження елементний склад їхніх поверхонь відрізняється (табл. 1), що і визначає електрохімічну активність сплавів. Вміст алюмінію, ванадію та аморфізувальних додатків бору і вуглецю на поверхні об'ємного зразка АМС є нижчим стосовно стрічкового аналога.

Таблиця 1

Вміст компонентів на поверхні зразків NHRP-6 та базового сплаву $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ (ат. %), визначений енергодисперсійним спектральним мікроаналізом

Зразок	Елемент										
	Fe	Co	Ni	Mo	Al	V	Cr	P	Si	B	C
Брусок	60,25	7,00	8,55	5,44	1,09	0,46	2,46	9,17	2,73	2,83	
Стрічка											
(контактний бік)	58,65	6,48	8,45	6,25	1,26	1,01	2,61	8,51	2,74	9,00	
Стрічка											
(контактний бік)	79,7	-	-	-	-	-	-	-	5,40	14,9	-

Аналіз електрохімічних характеристик, а саме – значень вільних потенціалів після 1 200 с контакту з агресивним середовищем, стрічкових зразків NHRP-6, отриманих хронопотенціометрично у 0,5 М водних розчинах NaCl та KOH засвідчив, що у розчині натрій хлориду значення потенціалів обох боків стрічки є близькими, однак більш додатними стосовно об’ємного зразка сплаву аналогічного складу (рис. 3, 4). У розчині калій гідроксиду найтривкішим є контактний бік (див. рис. 3), а в 0,5 М водному розчині хлоридної кислоти об’ємний зразок NHRP-6 корозійно тривкіший (див. рис. 4).

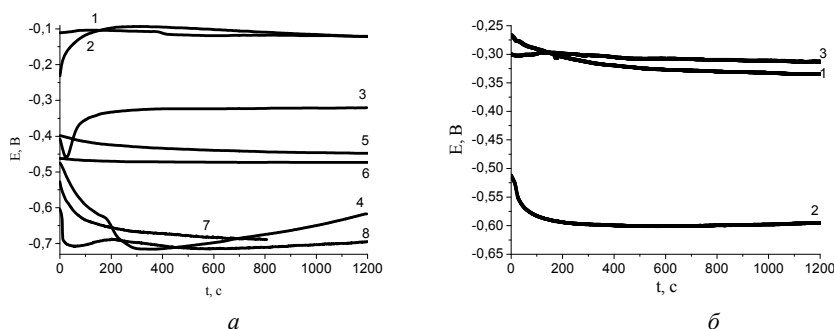


Рис. 3. Часова зміна вільного потенціалу контактного (1, 3, 5, 7), зовнішнього (2, 4, 6, 8) боків стрічок NHRP-6 (1 – 6) і Fe₈₀Si₆B₁₄ (7, 8) (а) та об’ємного NHRP-6 (б) у 0,5 М водних розчинах: NaCl (1, 2, 7, 8), KOH (3, 4) та HCl (5, 6).

Порівняння хронопотенціограм АМС Fe₈₀Si₆B₁₄ та багатолегованого NHRP-6 підтверджує вищу реакційну здатність поверхні нелегованого зразка, що може бути пов’язано з дефектністю та товщиною поверхневої оксидної плівки. З аналізу значень потенціалів та струмів корозії зразків АМС NHRP-6 різної форми у 0,5 М водному розчині натрій хлориду, одержаних методом циклічної вольтамперометрії (табл. 2), бачимо, що стрічкові зразки є стійкішими в цьому агресивному середовищі, про що свідчать більш додатні значення потенціалів та нижчі значення струмів корозії, відповідно. Зовнішній бік стрічки є стійкішим, ніж контактний.

Таблиця 2

Електрохімічні характеристики АМС NHRP-6 у 0,5 М водному розчині NaCl

Номер циклу	Стрічковий АМС				Об’ємний АМС	
	зовнішній бік		контактний бік		E _{кор.} , В	i _{кор.} ·10 ³ , А/см ²
	E _{кор.} , В	i _{кор.} ·10 ³ , А/см ²	E _{кор.} , В	i _{кор.} ·10 ³ , А/см ²		
1	-0,53	4,79	-0,65	0,47	-0,79	0,55
2	-0,59	1,16	-0,73	0,98	-0,96	0,55
3	-0,61	0,52	-0,75	0,05	-0,97	0,44
4	-0,62	3,53	-0,76	0,21	-0,98	0,25
5	-0,62	1,66	-0,76	0,09	-0,97	0,25
6	-0,62	1,61	-0,76	0,68	-0,96	1,09
7	-0,62	4,81	-0,75	0,43	-0,94	1,01
8	-0,63	3,33	-0,75	0,12	-0,92	1,26
9	-0,63	3,78	-0,75	0,24	-0,92	0,88
10	-0,63	1,90	-0,75	0,21	-0,92	0,32

Однак під час циклічної поляризації пасиваційні оксидні поверхневі шари стрічки аморфного сплаву піддаються частковому руйнуванню і струми корозії дещо зростають. Для об'ємних зразків, навпаки, простежується пасивація поверхні і зниження значень струмів корозії. У ході дослідження цього АМС у лужному середовищі виявлено, що значення потенціалів корозії масивного зразка NHRP-6 є більш від'ємними, а значення струмів корозії є вищими. Отже, можна стверджувати, що АМС NHRP-6 у вигляді стрічки є стійкішим (див. рис. 4), що узгоджується з результатами хронопотенціометричних досліджень.

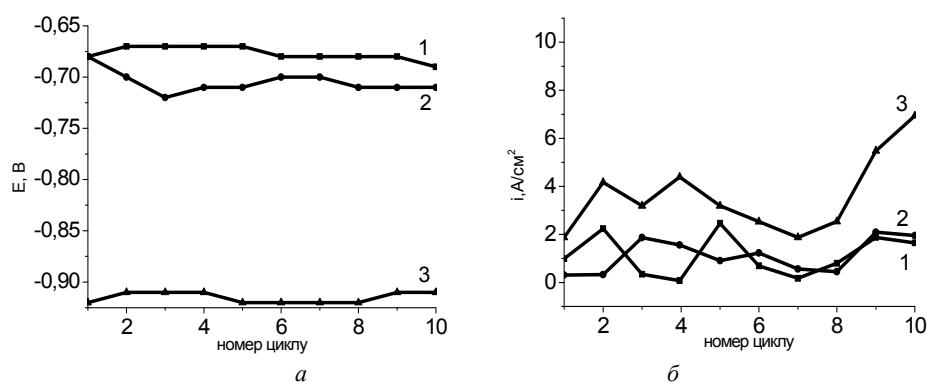


Рис. 4. Залежність потенціалів (а) та густин струмів (б) корозії АМС NHRP-6 від кількості циклів сканування потенціалу у 0,5 М розчині КОН: 1 – контактний бік, 2 – зовнішній бік стрічки, 3 – брусок.

Контактний бік стрічки АМС NHRP-6 у 0,5 М водному розчині НСІ (рис. 5) є корозійно тривкішим, ніж інший бік стрічки та брусок, які мають практично однакові значення вільних потенціалів.

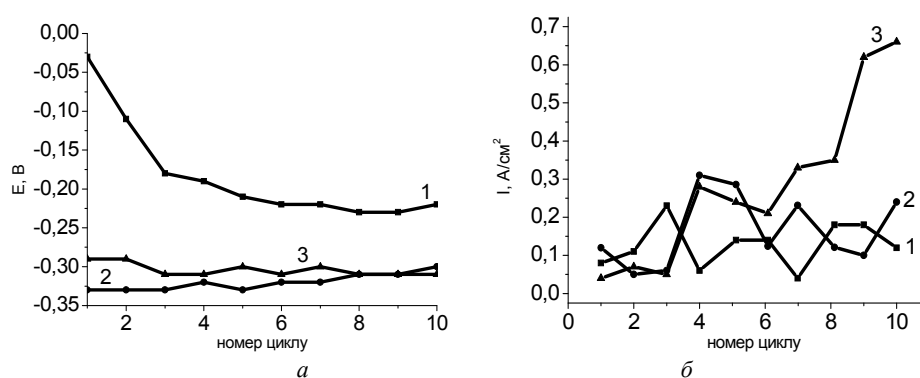


Рис. 5. Зміна потенціалів (а) та густин струмів (б) корозії у 0,5 М розчині НСІ АМС NHRP-6 різної форми (1 – контактний бік стрічки, 2 – зовнішній бік стрічки, 3 – об'ємний зразок).

Під час багаторазової циклічної поляризації пасиваційні поверхневі шари об'ємного зразка зазнають руйнування, унаслідок чого струми корозії зростають за практично незмінних потенціалів корозії. Очевидно, у цьому випадку після 15 хв контакту з агресивним середовищем відбувається активне підвищення концентрації заряджених частинок унаслідок вторинних реакцій в обох розчинах 0,5 М КОН, НСІ [16].

Отже, особливості одержання стрічкових та об'ємних зразків зумовлюють різницю між компонентним складом їхніх поверхонь, що визначає електрохімічну активність у водних розчинах. Доведено, що за зміною вільного потенціалу найагресивнішим середовищем для сплаву NHRP-6 виявився розчин КОН, активніше відбувається окиснення зовнішньої поверхні стрічки АМС і бруска. Однак під час багаторазової циклічної поляризації сплавів поверхневі пасиваційні оксидно-гідроксидні шари руйнуються, струми корозії зростають за практично незмінних потенціалах корозії. З'ясовано, що незалежно від природи агресивного середовища стрічкові зразки у 0,5 М водних розчинах натрій хлориду, калій гідроксиду та хлоридної кислоти є стійкішими, ніж об'ємні аналогічного складу.

1. *Белозеров В., Стародубцев Ю.* Аморфные металлические материалы // Силовая электроника. 2009. № 2. С. 86–89.
2. *Hasegawa R.* Applications of amorphous magnetic alloys // Mater. Sci. and Engineering. 2004. Vol. 375–377. P. 213–217.
3. *Шпак А., Куницький Ю., Лисов В.* Кластери та наноструктурні матеріали. К.: Академперіодика, 2002.
4. *Беднарська Л. М., Герцик О. М., Данилюк О. Б.* та ін. Електрохімічне дослідження термодинаміки структурування аморфних металевих сплавів Fe-Si-B // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2004. № 1. С.95–98.
5. *Немошкаленко В. В., Романова А. В., Ильинский А. Г.* Аморфные металлические сплавы. Киев: Наук. думка, 1987.
6. *Chalko L, Kosmylnina M.* Influence of alloying additions on the corrosion resistance of steel castings // Problems of corrosion and corrosion protection of materials. 2002. Special issue N 3. С. 195–199.
7. *Парамонов Ф. П., Парамонов Д. Ф., Несмеянова Р. М.* Устройство для получения ленточных материалов // Наука и техника Казахстана. 2010. № 2. С. 101.
8. *Babilas R., Nowosielski R.* Iron - based bulk amorphous alloys // Arch. Mater. Sci. and Engineering. 2010. Vol. 44/1. P. 5 –27.
9. *Inoue A.* Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // Acta mater. 2000. Vol. 48. P. 279–306.
10. *Wang W. H., Dong C., Shek C. H.* Bulk metallic glasses // Mater. Sci. and Engineering. 2004. Vol. 44. P. 45–89.
11. *Inoue A.* Bulk Amorphous Alloys – Practical Characteristics and Applications // Mater. Sci. Foundations. 1999. Vol. 6. P. 1–39.
12. *Бойчишин Л., Ковбуз М., Кулик Ю., Носенко В.* Вплив швидкості охолодження розплаву на структуру залізних складнолегованих аморфних сплавів різної форми // Праці НТШ, Хім. науки. 2015. Т. XLII. С. 101–108.
13. *Герцик О. М., Ковбуз М. О., Беднарська Л. М.* Аморфізація та елементний склад металевих сплавів як антикорозійні чинники // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2001. № 2. С. 172–174.
14. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высш. школа, 1981.

15. *Gostin P. F., Gebert A., Schultz L.* Comparison of the corrosion of bulk amorphous steel with conventional steel // *Corr. Sci.* 2010. Vol. 52. P. 273–281.
16. *Cekerevac M., Simicic M., Bujanovic L. N., Popovic N.* The influence of silicate and sulphate anions on the anodic corrosion and the transpassivity of iron and silicon-rich steel in concentrated KOH solution // *Corr. Sci.* 2012. Vol. 64. P. 204–212.

EFFECT ELEMENT AND FORMS OF AMORPHOUS ALLOYS ANTICORROSIVE RESISTANCE OF IN WATER SOLUTIONS

O. Hertsyk, L. Bojchyshyn, M. Kovbuz, M.-O. Danyliak

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005, Lviv, Ukraine
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com*

With the expansion of the application needs of amorphous metallic alloys (AMA) with different shape in modern technical precision devices used in extreme conditions, was done comparative investigation of component composition of the samples surface of tape and bulk amorphous alloys with similar composition $(\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6)_{69}\text{-(Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1)_7\text{-Al}_2\text{-(P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2)_{22}$ (NHRP-6).

It was shown that different speed of tape (cooling 10^6 K/s) and bulk (10^4 K/s) solidification leads to higher content of Mo, Al, V, Cr and amorphizators B and C on the surface of the tape and on the surface of the bulk sample was revealed significantly less of Al, V and B, C, due to diffusion of elements atoms and their ability to oxidation.

By using cyclic voltamperometric and chronopotentiometric methods on Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R it was estimated corrosion resistance of NHRP-6 different shape samples in 0,5 M aqueous sodium chloride, potassium hydroxide and hydrochloric acid.

It was shown that due to free potential changing the most aggressive environment for alloy NHRP-6 was KOH solution, there outer surface of the tape AMA and bulk sample oxidized more active.

It was specified that during the multiple cyclic polarization (20 mV/s) alloys surface passivation oxide-hydroxide layers destruct, corrosion currents increase with practically constant corrosion potentials. After 15 minutes of contact with an aggressive environment actively increases concentration of charged particles in both solutions of 0,5 M KOH and HCl.

Key words: bulk amorphous metallic alloys, ribbon amorphous metallic alloys, corrosion resistance.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016