

УДК 544:138

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ОЦІНКА РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ АМОРФНИХ СПЛАВІВ $Fe_{84-x}Nb_2B_{14}PzE_x$

О. Герцик, Л. Бойчишин, М. Ковбуз, Б. Котур

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

Різними електрохімічними методами оцінено корозійну стійкість аморфних металевих сплавів $Fe_{84-x}Nb_2B_{14}PzE_x$ (де $PzE = Y, Gd, Dy, Tb$) у водних розчинах $NaCl$ та $NaOH$. Виявлено, що закономірність реакційної здатності сплавів залежно від легувального PzE зберігається як у хлоридному, так і в лужному середовищах.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, ферум, потенціал корозії, струм корозії.

Останніми роками аморфні металеві сплави (АМС) на основі заліза щораз ширше застосовують в авіакосмічній техніці, електронній та електротехнічній промисловості як магнітом'які матеріали у високочутливих датчиках, каталізатори, корозійностійкі конструкційні матеріали, що зумовлено їхнім структурним станом і можливістю комбінації компонентів [1, 2]. Теоретичні моделі аморфної структури описують такий стан, коли нема кореляції між атомами на великих відстанях, а зберігається вона тільки на декількох координаційних сферах. Усереднюючи властивості за достатньо великими об'ємами, можна уявити аморфну систему однорідною [3, 4]. Однак за різних елементних складів і способів отримання АМС реалізуються структурні стани, що визначають їхні фізико-хімічні особливості, зокрема, антикорозійні чи каталітичні.

Корозія звичайних кристалічних металевих матеріалів починається на тих ділянках поверхні, де з'являється хімічна неоднорідність. Аморфні сплави на основі Fe , Co та Ni , леговані Cr і P , мають вищу в десять разів корозійну стійкість, ніж кристалічні аналоги. Вони, практично, не піддаються пітинговій корозії навіть під час анодної поляризації в розчинах натрій хлориду [5]. Густина анодного струму в області самопасивації залежить не тільки від вмісту активних металів, які, швидко реагуючи з окисниками середовища, створюють окисно-гідроксидні захисні шари. Окрім металевих компонентів, важливу роль у підвищенні антикорозійних властивостей відіграє також тип і кількість металоїду – аморфізатора. Вплив аморфізатора на реакційну здатність АМС можна пояснити зміною електронної будови сплаву та активності його поверхні. Наприклад, корозійна стійкість боровмісних АМС є помітно нижчою від фосфоровмісних. Причому співвідношення загальної кількості металу ($Cr-Fe$) до максимальної кількості кисню, зв'язаного у захисній плівці боровмісних АМС, у чотири рази перевищує вміст кисню у фосфоровмісних АМС [6]. Унаслідок фотометричної поляризації виявлено вищий ступінь стехіометрії і меншу точкову дефектність фосфоровмісних поверхневих плівок. Високий вміст аморфізувальних металоїдів приводить до їхнього концентрування у поверхневих шарах, що може

сприяти зниженню щільності оксидного захисного покриття [7, 8]. Однак В, утворюючи сполуки з Fe, ущільнює структуру поверхневих шарів АМС.

З урахуванням того, що різнорозмірні атоми металів у композиції теж сприяють стабілізації аморфного стану і водночас суттєво підвищують їхні магнітні, антикорозійні та каталітичні властивості, аморфні сплави на основі перехідних металів легують рідкісноземельними елементами (РЗЕ) [9, 10].

Ми досліджували електрохімічну корозію контактного (κ) та зовнішнього (ζ) боків стрічок АМС $\text{Fe}_{84-x}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{PЗЕ}_x$, що містять ніобій, який стабілізує аморфну матрицю, аморфізатор В і легувальні РЗЕ – Y, Gd, Dy, Tb, якими заміщалося 2 ат. % Fe вихідного сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$.

Вплив легувального елемента на здатність до окисно-відновних реакцій оцінювали за результатами вольтаметрії. Схема електрохімічної чарунки: АМС-електрод//розчин//Ag/AgCl/KCl_{нас.}. Еталонне агресивне середовище – 0,05 М водний розчин NaCl. Для порівняння активності АМС електродів у водних розчинах NaCl і NaOH використовували хронопотенціометрію. Всі електрохімічні дослідження проводили за допомогою приладу Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88 PC-R.

Аналіз результатів вольтамперометричних досліджень зразків АМС, проведених анодно-катодним циклічним скануванням потенціалу в межах (-1,4–0) В (рис. 1–3), засвідчив, що анодні струми корозії нелегованого зразка $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ є найвищими, тобто він найлегше окиснюється за наявності йонів хлору, які є в еталонному середовищі для оцінки корозійної здатності.

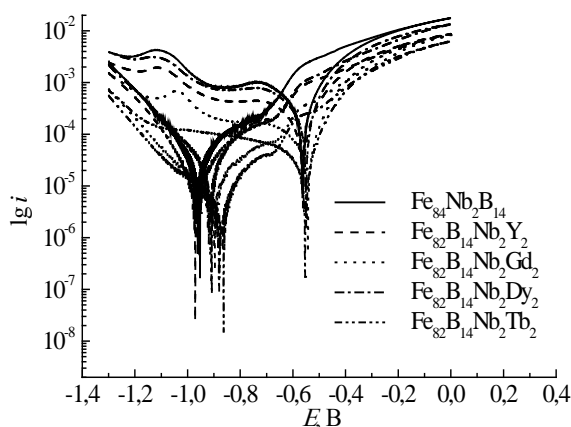


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми АМС у 0,05 М водному розчині NaCl

Додаток ітрію мало впливає як на струм, так і на потенціал корозії, значення яких практично збігаються з цими ж параметрами зразка без РЗЕ (див. рис. 2). Однак наявність Y підвищує катодні значення $i_{\text{кор}}$ і $E_{\text{кор}}$ АМС. Із залежності опору поляризації (R_p) від складу АМС (див. рис. 3) бачимо, що додаток Y загалом сприяє підвищенню хімічного опору поверхні зразка. Помітно менше корозійне розчинення спостерігають у сплавах з додатками Gd та Dy, про що свідчать нижчі струми корозії та додатні значення потенціалів. Аномально високий антикорозійний опір зумовлює наявність Gd в аморфному сплаві, що, очевидно, пов'язане з високою спорідненістю до кисню легувального елемента й ущільнення захисної поверхневої плівки.

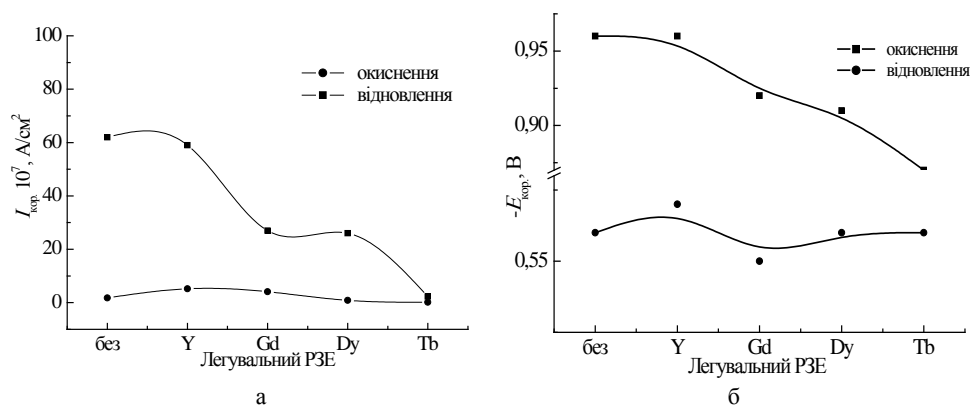


Рис. 2. Вплив легувальних додатків на значення струмів (а) та потенціалів (б) корозії АМС Fe_{84-x}Nb₂B₁₄P₃E_x у 0,05 М водному розчині NaCl

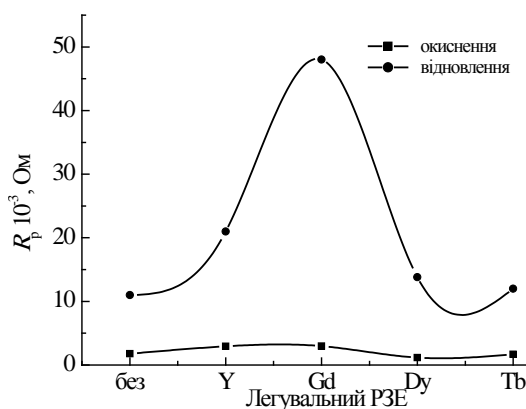


Рис. 3. Вплив легувальних додатків на значення опору поляризації АМС Fe_{84-x}Nb₂B₁₄P₃E_x у 0,05 М водному розчині NaCl

Якщо у нелегованому РЗЕ сплаві та за наявності у сплавах Y, Gd, Dy спостерігають вищу здатність до окиснення порівняно з відновленням, то у випадку Tb в АМС значення $i_{кор}^+$ і $i_{кор}^-$ є низькими і збігаються. Для значень потенціалу корозії зафіксовано таку ж тенденцію. Опір катодної поляризації АМС Fe₈₂B₁₄Nb₂Tb₂ дещо зростає порівняно з анодною. Отже, на підставі одержаних результатів можна зробити висновки, що добавки РЗЕ підвищують антикорозійні характеристики досліджуваних зразків АМС на основі Fe. Струми корозії анодної гілки циклічної вольтамперограми у всіх досліджуваних АМС, крім легованого тербієм, є вищі від визначених на підставі катодної гілки, що свідчить про низьку здатність до електрохімічного відновлення продуктів окиснення поверхні АМС.

Потенціометричні дослідження АМС у 0,5 М водному розчині NaOH (табл. 1) довели, що для всіх сплавів у цьому середовищі порівняно з 0,5 М водним розчином NaCl значення потенціалів є додатнішими, що свідчить про вищу пасивність поверхні [11].

Таблиця 1

Результати хронопотенціометричного дослідження хімічної активності
АМС у 0,5 М водному розчині NaOH

АМС	Бік	$-E_0$, В	$-E_c$, В	ΔE , В
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄	к	0,37	0,51	0,14
	з	0,29	0,52	0,23
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂	к	0,30	0,29	0,01
	з	0,44	0,50	0,06
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂	к	0,26	0,41	0,15
	з	0,35	0,60	0,25
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Dy ₂	к	0,36	0,31	0,05
	з	0,40	0,53	0,13
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Tb ₂	к	0,27	0,30	0,03
	з	0,34	0,46	0,12

З підвищенням концентрації водного розчину NaOH у двічі простежується зменшення корозійної стійкості АМС порівняно з розчином 0,5 М NaOH (табл. 2). У цьому випадку вплив легувальних додатків є практично однаковим.

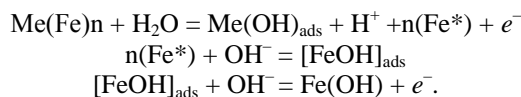
Таблиця 2

Результати хронопотенціометричного дослідження хімічної активності
АМС у 1,0 М водному розчині NaOH

АМС	Бік	$-E_0$, В	$-E_c$, В	ΔE , В
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄	к	0,38	0,60	0,22
	з	0,54	0,60	0,06
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂	к	0,43	0,40	0,03
	з	0,53	0,58	0,05
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂	к	0,30	0,40	0,10
	з	0,41	0,60	0,19
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Dy ₂	к	0,35	0,42	0,07
	з	0,64	0,56	0,08
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Tb ₂	к	0,26	0,42	0,18
	з	0,24	0,52	0,28

У ході дослідження електрохімічних характеристик АМС на основі заліза в лужних середовищах з'ясовано, що заміна Fe на РЗЕ сприяє формуванню щільніших недефектних поверхневих шарів.

Згідно з діаграмою Пурбе, в інтервалі рН 10–14 за потенціалів від -0,4 до -0,2 В існує зона пасивації заліза, причому утворюються змішані гідроксиди Fe(OH)₂ та Fe(OH)₃, а також відповідні їм оксиди, які створюють імунітет сплавів до корозії. Можна запропонувати таку схему початкової стадії пасивації АМС у сильнолужних розчинах з участю гідроксидних іонів



Наведену схему можна доповнити реакціями глибшого окиснення Fe у оксид Fe₂O₃×nH₂O змінного складу, який унаслідок зневоднення переходить у проміжні поверхневі високомолекулярні олові та оксоолові сполуки складу FeOOH, що формують захисні шари.

Вплив РЗЕ на реакційну здатність $\text{Fe}_{84-x}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{PЗЕ}_x$ (де РЗЕ = Y, Gd, Dy, Tb) зберігається як у 0,05 М натрій хлориді, де визначений за потенціалами корозії вольтамперометричним методом $E_{\text{кор}}$, так і у 0,5 та 1,0 М розчинах NaOH, де визначений за значеннями вільних потенціалів (E_0) із потенціометричних даних (див. рис. 4).

Отже, за антикорозійною стійкістю, тобто за зменшенням струмів корозії у 0,05 М водному розчині NaCl, досліджувані зразки АМС можна розташувати в такий ряд:

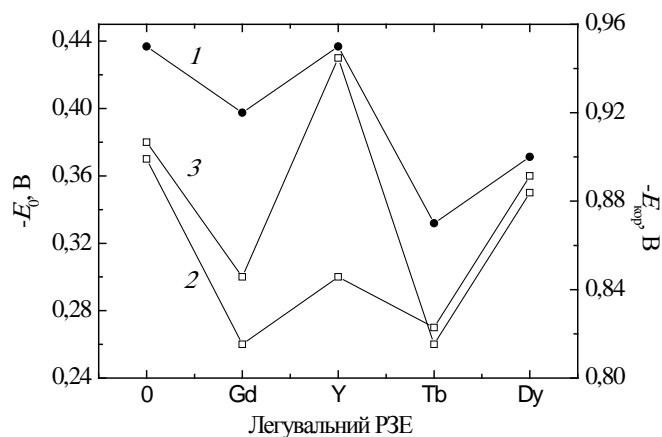


Рис. 4. Потенціали корозії $E_{\text{кор}}$ в 0,05 М натрій хлориді (1) та вільного потенціалу E_0 у 0,5 М (2) та 1,0 М (3) розчинах NaOH

У лужних розчинах закономірність антикорозійної дії легувальних РЗЕ практично відтворюється. Додатніші значення початкового потенціалу та потенціалу корозії свідчать про вищий рівень пасивації досліджуваних АМС.

1. Шпак А.П., Маслов В.В., Носенко В.К. Ресурсозберігаючі технології виробництва нанокристалічних прецизійних магнітних матеріалів як складова інноваційного розвитку енергетичної та електротехнічної галузей промисловості України // Наука та інновації. 2005. № 1. С. 92–111.
2. Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизирующиеся сплавы и наноструктурные материалы на их основе // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 7 (601). С. 14–16.
3. Маслов В.В., Носенко В.К., Тараненко Л.Е., Бровко А.П. Нанокристаллизация в сплавах типа Finemet // Физика металлов и металловедение. 2001. Т. 91. № 5. С. 47–55.
4. Beom-Taek Jang, Seong-Hoon Yi, Seock-Sam Kim. Tribological behavior of Fe-based bulk metallic glass // J. Mechan. Sci. Technol. 2010. Vol. 24. P. 89–92.
5. Gostin P.F., Gebert A., Shultz L. Comparison of the corrosion of bulk amorphous steel with conventional steel // Cor. Sci. 2010. Vol. 52. P. 273–281.
6. Трофимова Е.В. Взаимосвязь коррозионно-электрохимического поведения сплавов Fe-Cr и энергетического состояния их поверхности: Дисс. ... канд. хим. наук. М., 2007.

7. Герцик О., Ковбуз М., Беднарська Л. та ін. Корозія аморфних металевих сплавів на основі заліза в середовищі нітрат- та нітрит-іонів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2002. Спец. вип. № 3. С. 189–194.
8. Халко Л., Космынина М. Влияние избранных легирующих добавок на коррозионную стойкость стального литья // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2002. Спец. вип. № 3. С. 189–194.
9. Arzo F.F., Pierna A.R., Barranco J. et al. Optimization of the microstructure and corrosion resistance of Finemet type alloys in KOH solution // J. Non-Crystal. Sol. 2007. Vol. 353. P. 875–878.
10. Герцик О.М., Ковбуз М.О., Бойчишин Л.М., Пандяк Н.Л. Електрохімічне окиснення аморфних сплавів Al-ПМ-РЗМ у водних розчинах // Вопр. химии и хим. технологии. 2011. № 4 (1). С. 126–129.
11. Герцик О., Ковбуз М., Беднарська Л., Кавчак Н. Особливості електрохімічного розчинення аморфного сплаву $Fe_{73,7}Cu_{1,0}Nb_{2,4}Si_{15,2}B_{7,4}$ // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2003. Вип. 43. С. 205–208.

ELECTROCHEMICAL ESTIMATION OF REACTIONARY ABILITY OF SUPERFICIAL LAYERS OF AMORPHOUS ALLOYS OF $Fe_{84-x}Nb_2B_{14}REE_x$

O. Hertsyk, L. Wojchyshyn, M. Kovbuz, B. Kotur

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

By different electrochemical methods have been investigated corrosive firmness of amorphous metallic alloys of $Fe_{84-x}Nb_2B_{14}REE_x$ (where REE = Y, Gd, Dy, Tb) in water solutions of NaCl and NaOH. It is shown that reactionary ability of alloys is kept both in chloride and in alkaline environments.

Key words: amorphous metallic alloys, ferrum, corrosion potential, corrosion current.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ АМОΡФНЫХ СПЛАВОВ $Fe_{84-x}Nb_2B_{14}PЗЭ_x$

О. Герцык, Л. Бойчишин, М. Ковбуз, Б. Котур

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com*

Различными электрохимическими методами оценено коррозионную стойкость аморфных металлических сплавов $Fe_{84-x}Nb_2B_{14}PЗЭ_x$ (где PЗЭ = Y, Gd, Dy, Tb) в водных растворах NaCl и NaOH. Установленная зависимость реакционной способности сплавов от легирующих PЗЭ сохраняется как в хлоридной, так и в щелочной средах.

Ключевые слова: аморфные металлические сплавы, ферум, потенциал коррозии, ток коррозии.

Стаття надійшла до редколегії 26.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012