

КОРОЗИЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ СПЛАВІВ Fe–Nb–В, ЛЕГОВАНИХ ДИСПРОЗІЄМ АБО ТЕРБІЄМ

Л. М. БОЙЧИШИН¹, О. М. ГЕРЦИК¹, М. О. КОВБУЗ¹,
Б. Я. КОТУР¹, В. К. НОСЕНКО²

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка;

² Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ

За хронопотенціометричними вимірюваннями зміни вільного потенціалу та результатами циклічної вольтамперометрії електродів аморфних металевих сплавів (АМС) Fe₈₂Nb₂V₁₄(Dy, Tb)₂ у водних розчинах NaCl, NaOH, KOH визначено основні електрохімічні характеристики їх корозійної тривкості. Найвищу захисну дію забезпечує легування АМС тербієм, що зумовлено нерозчинністю та високою адгезією до поверхні продуктів його окиснення.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, корозійна тривкість, густина струму корозії, електродний потенціал, пасивувальний окисний шар.

Корозія звичайних кристалічних металевих матеріалів починається на тих ділянках зовнішньої поверхні, де появляється хімічна неоднорідність. Аморфні металеві сплави (АМС), навпаки, повинні бути дуже тривкими до корозії через хімічну однорідність. Аморфні сплави на основі Fe, Co та Ni, які містять, наприклад, Cr і P, володіють дуже високою корозійною тривкістю в різних агресивних середовищах. Вони, практично, не піддаються пітинговій корозії навіть за анодної поляризації в розчинах натрій хлориду [1, 2]. При цьому АМС належать до сплавів, які можуть самочинно пасивуватися як в атмосферних умовах, так і в агресивних середовищах.

Додатки майже всіх металічних елементів до аморфних сплавів типу метал-металоїд поліпшують їх корозійну тривкість. Результати досліджень показали, що високою корозійною тривкістю володіють аморфні хромовмісні сплави, на поверхні яких формується пасивна, однорідна та бездефектна плівка. Наприклад, на поверхні сплаву Fe₇₀Cr₁₀P₁₃C₇ вона складається виключно з гідрату оксигідроксиду хрому (CrO_x(OH)_{3-2x}nH₂O) і має високі захисні властивості [3]. Цей склад мало відрізняється від складу пасивних плівок, що формуються на кристалічних сплавах Fe–Cr. Однак значення x та n у цих плівках різні. Введення в сплав 5 at.% хрому ще недостатньо для його самопасивації в 5 N HCl при 20°C. Збільшення вмісту хрому до 7 at.% у аморфних сплавах системи Fe–Cr–P–C забезпечує їх самопасивацію, а введення 10 at.% призводить до тривкого встановлення потенціалу корозії в пасивній області [4]. Як відомо [5], рідкісноземельні метали (РЗМ) мають здатність утворювати поверхневі захисні шари з низькою розчинністю та високою адгезією до поверхні. Окрім цього, РЗМ у складі АМС відіграють роль аморфізаторів, що визначає їх доцільність як додатків до металевих сплавів. У зв'язку з можливістю широкого технічного застосування необхідно дослідити корозійну тривкість АМС складу Fe₈₂Nb₂V₁₄(Dy, Tb)₂ у водних розчинах, що містять агресивні іони з високими окиснювальними властивостями.

Матеріали і методика експерименту. Вивчали зразки АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ у вигляді стрічки товщиною 40 μm , шириною 2 mm, виготовлені методом спінінгування на охолоджену підкладку. АМС отримали в Інституті металофізики ім. Курдюмова НАН України, Київ.

Електрохімічні дослідження АМС-електродів виконували у водних розчинах 0,5 М і 1,0 М NaOH; (0,5...5,0) М КОН та 0,5 М NaCl, використовуючи триелектродну систему, в якій робочий електрод – пластинка з випробувального аморфного матеріалу площею 0,15 cm^2 , електрод порівняння – хлоридсрібний, а допоміжний – платиновий площею 5,4 cm^2 . За допомогою потенціостата Potentiostat type EP 20A контролювали встановлення стаціонарного значення потенціалу поверхні за розімкненого зовнішнього електричного кола в термостатованій комірці при 293 ± 1 К. Вольтамперометричні дослідження виконували в потенціодинамічному режимі. Вольтамперні (ВА) криві знімали від стаціонарного значення потенціалу поверхні у водних розчинах зі швидкістю розгортки потенціалу 20 mV/s у діапазоні від $-1,5$ до $+0,5$ V. Морфологію створених оксидних шарів вивчали методом сканівної електронної мікроскопії. Мікрофотографії поверхні стрічки аморфного сплаву одержували за допомогою електронного мікроскопа РЕММА-102-02 (лабораторія низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка).

Результати дослідження та їх обговорення. Для порівняння впливу Dy і Tb на корозійну тривкість зразків АМС попередню хронопотенціометричну оцінку активності АМС-електродів виконали у стандартному 0,5 М розчині NaCl. Під час контакту з агресивним середовищем початкове значення потенціалу (E_0) усіх АМС-електродів лежить у межах $-0,45 \dots -0,56$ V (табл. 1), що, очевидно, зумовлено присутністю самочинно утворених поверхневих оксидних шарів. Внаслідок тривалого контакту (в межах 100...400 s) АМС-електродів з Cl^- -іонами різниця між зовнішнім та контактним боками, практично, нівелюється. З хронопотенціограм встановили швидкість утворення захисних шарів в агресивному середовищі і досягнення стаціонарних значень потенціалів (E_c) поверхні. Легування АМС тербієм спричиняє встановлення E_c зі швидкістю 2,5 mV/s. Швидкість досягнення E_c контактної боку АМС-електродів $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ та $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ в 0,5 М розчині NaCl відповідно рівна 0,1 та 0,75 mV/s. Це пояснюється тим, що Tb може проявити ступінь окиснення як 3^+ , так і 4^+ , а Dy – лише 3^+ . Тому можна припустити, що для сплаву, легуваного Tb, утворення змішаних оксидів швидко приводить поверхню до стаціонарного стану. Стаціонарне значення електродного потенціалу для АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ становить $-0,48$ V, а для АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ набуває практично однакових значень і становить $-0,67$ V через 400 s контакту з розчином 0,5 М NaCl.

Таблиця 1. Результати хронопотенціометричного дослідження хімічної активності АМС у 0,5 М водному розчині NaCl ($T = 293 \pm 1$ К)

АМС	Бік	$-E_0$, V	$-E_c$, V	$ \Delta E $, V	τ , s	ν , mV/s
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	к	0,45	0,48	0,03	300	0,10
	з	0,31	0,48	0,17	290	0,65
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	к	0,52	0,67	0,15	200	0,75
	з	0,56	0,64	0,14	400	0,35
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	к	0,45	0,67	0,22	100	2,50
	з	0,47	0,67	0,20	200	1,10

τ – початковий період найінтенсивнішої зміни електродного потенціалу.

Використання аморфних сплавів у лужних розчинах як електрокаталізаторів виділення водню, в першу чергу, вимагає оцінки їх корозійної тривкості в цих середовищах [6]. В результаті хронопотенціометричного дослідження електрохімічної активності АМС-електродів у 0,5 М водному розчині NaOH встановлено їх вищу корозійну тривкість порівняно з результатами, одержаними в 0,5 М розчині NaCl. Значення початкових та стаціонарних потенціалів у лужному розчині зсуваються в бік додатніших потенціалів і лежать в межах $-0,27...-0,40$ V. На хронопотенціограмах знятих у 0,5 М водному розчині NaOH простежуємо чітку відмінність між контактним і зовнішнім боками АМС-електродів (рис. 1). Значення електродних потенціалів, одержані з хронопотенціограм обох поверхонь нелегованого сплаву з OH^- іонами, практично збігаються на 1200 с і становлять $-0,51$ V (рис. 1). Для легованих сплавів контактний бік АМС-електродів помітно активніший від зовнішнього, що пояснюється різницею елементного складу його поверхні. На основі результатів дослідження елементного складу за допомогою електронного мікроскопа-мікроаналізатора встановлено, що після контакту з лужним середовищем поверхнева концентрація Fe у вихідному та легованому Ду зразках АМС знижується приблизно на 30%, а кількість В збільшується у 2–3 рази. Відсоток Fe та В у сплаві $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ до і після контакту з водним розчином NaOH змінюється несуттєво (табл. 2).

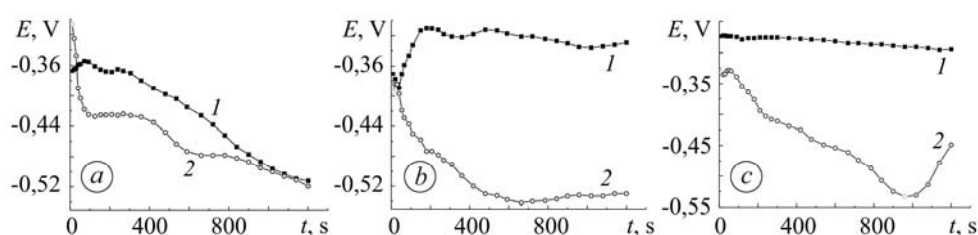


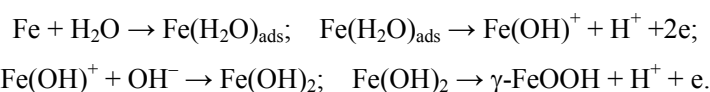
Рис. 1. Хронопотенціограми контактної (1) та зовнішньої (2) боків АМС-електродів $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (a); $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ (b); $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ (c) у водному 0,5 М розчині NaOH ($T = 293 \pm 1$ K).

Fig. 1. Chronopotentiograms of contact (1) and external (2) sides of the AMA-electrodes $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (a); $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ (b); $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ (c) in 0.5 M aqueous NaOH solution ($T = 293 \pm 1$ K).

Таблиця 2. Вміст Fe та В до і після контакту АМС-електродів з 0,5 М водним розчином NaOH

at. %	$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$		$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$		$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	
	до	після	до	після	до	після
Fe	79,35	50,10	70,69	51,51	78,25	75,77
B	13,24	48,09	20,12	46,25	12,65	14,18

Іони OH^- є менш агресивні під час корозії поверхні АМС-електродів, що є підставою для опробування їх як електродів під час виділення водню. Тому виконали вольтамперометричне дослідження АМС у водному 5 М розчині KOH, який часто використовують як середовище в реакціях виділення водню [6]. Окиснення поверхні АМС-електрода з превалюючим вмістом Fe відбувається за механізмом:



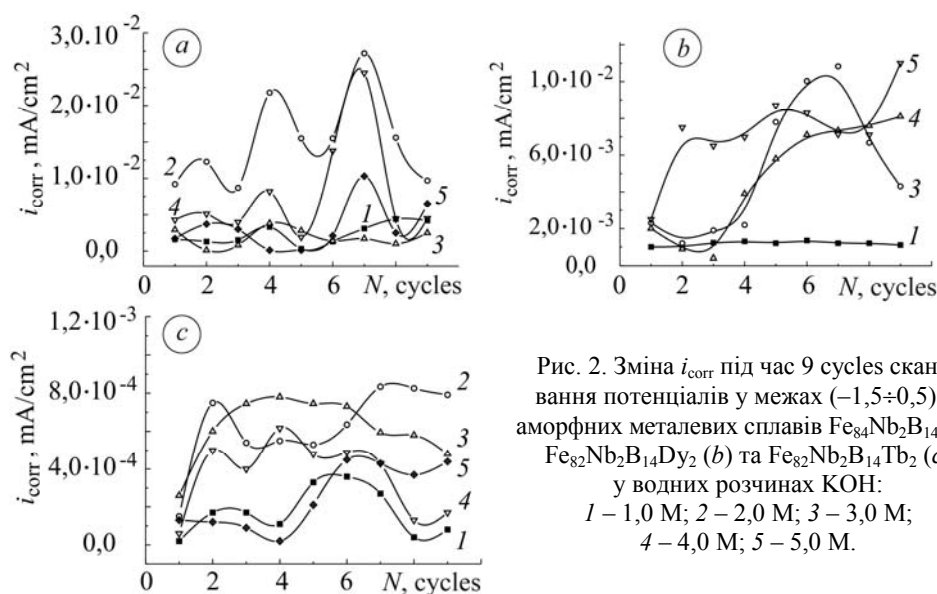


Рис. 2. Зміна i_{corr} під час 9 cycles сканування потенціалів у межах $(-1,5 \div +0,5)$ V аморфних металевих сплавів $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (a), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ (b) та $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ (c) у водних розчинах KOH: 1 – 1,0 M; 2 – 2,0 M; 3 – 3,0 M; 4 – 4,0 M; 5 – 5,0 M.

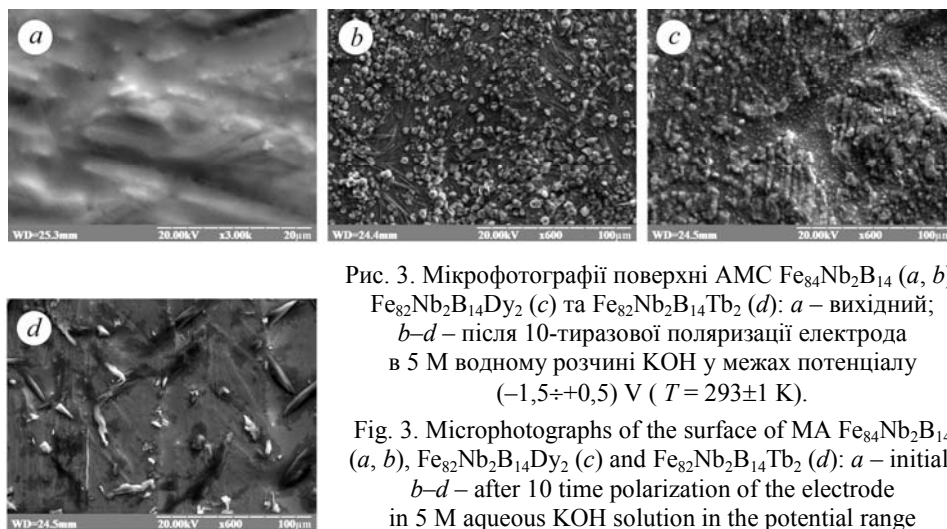


Рис. 3. Мікрофотографії поверхні АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (a, b), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ (c) та $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ (d): a – вихідний; b–d – після 10-тиразової поляризації електрода в 5 M водному розчині KOH у межах потенціалу $(-1,5 \div +0,5)$ V ($T = 293 \pm 1$ K).

Fig. 3. Microphotographs of the surface of MA $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (a, b), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ (c) and $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ (d): a – initial; b–d – after 10 time polarization of the electrode in 5 M aqueous KOH solution in the potential range $(-1,5 \div +0,5)$ V ($T = 293 \pm 1$ K).

Вольтамперометричне окиснення АМС-електродів здійснили в розчинах KOH різної концентрації від 1,0 M до 5,0 M. На рис. 2 наведено густини струмів корозії (i_{corr}) за 10-тиразової поляризації в межах потенціалів $-1,5 \dots +0,5$ V. З наведених результатів видно, що значення i_{corr} АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ та $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ в 1,0 M розчині KOH становлять від 1,0 до 4,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Легування 2 at.% Tb спричиняє зниження i_{corr} приблизно на порядок і в розчині такої ж концентрації становить 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Підвищення концентрації лугу від 1,0 до 5,0 M зумовлює коливання струмів корозії під час сканування потенціалу в межах $(-1,5 \div +0,5)$ V (рис. 2). Однак ці коливання невисокі і для легованих сплавів зменшуються порівняно з базовим сплавом Fe–Nb–B. Необхідно відмітити, що тривалий контакт із лужними розчинами зумовлює деякі зниження струмів, що свідчить про корозійну тривкість досліджуваних АМС-електродів у (1,0...5,0) M водних розчинах

КОН. Густина струмів корозії в розчинах КОН концентрацією більше ніж 1,0 М коливаються навколо значень 10, 8 та 0,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ для електродів $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ та $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, відповідно. На мікрофотографіях поверхні АМС-електродів зафіксовано утворення окисно-гідроксидних пасивувальних шарів (рис. 3). Оксиди Dy та Tb у лугах нерозчинні, що сприяє захисту поверхні в цілому. Отже, легування сплавів не тільки сприяє їх корозійній тривкості, але і підвищує електрокаталітичну активність [6, 7], створюючи на поверхні окисно-гідроксидні шари з високою адгезією до поверхні електрода, суттєво збільшуючи контактну поверхню з високою спорідненістю до активних іонів.

ВИСНОВКИ

На основі результатів хронопотенціометрії та вольтамперометрії у водних розчинах NaCl, NaOH та КОН показано, що заміна 2 at.% Fe у АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ на Dy або Tb змінює електрохімічні характеристики корозії. Значення $i_{\text{сонт}}$ АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ та $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ в 1,0 М розчині КОН коливаються в межах від 1,0 до 4,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Легування 2 at.% Tb спричинює зниження $i_{\text{сонт}}$ приблизно на порядок, і в розчині такої ж концентрації вона становить 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Стационарне значення електродного потенціалу для АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ становить $-0,48\text{ V}$, а для АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ набуває практично однакових значень і дорівнює $-0,67\text{ V}$ через 400 с взаємодії з розчином 0,5 М NaCl. Значення електродного потенціалу зовнішнього боку досліджуваних АМС-електродів у лужних розчинах не досягає стационарного значення і через 1200 с становить $-0,52\text{ V}$, тоді як контактний бік АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ та $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ є стійким до впливу OH^- -іонів, на що вказують значення E_c $-0,34$ та $-0,27\text{ V}$, відповідно.

РЕЗЮМЕ. По хронопотенциометрическим измерениям изменения свободного потенциала и результатам циклической вольтамперометрии электродов аморфных металлических сплавов (АМС) $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}(\text{Dy}, \text{Tb})_2$ в водных растворах NaCl, NaOH, КОН определены основные электрохимические характеристики их коррозионной стойкости. Более высокое защитное действие вызывает легирование АМС тербием, что обусловлено нерастворимостью и высокой адгезией к поверхности продуктов его окисления.

SUMMARY. Using the chronopotentiometric measuring of free potential changes and the results of cyclic voltammetry of electrodes of the amorphous metallic alloys (AMA) $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}(\text{Dy}, \text{Tb})_2$ in aqueous solutions of NaCl, NaOH, КОН the main electrochemical characteristics of corrosion resistance were determined. The highest protective effect was recorded for AMA alloyed with terbium, due to insolubility and high adhesion to the surface of its oxidation products.

1. *Synthesis of Fe–Cr–Mo–C–B amorphous coating with high corrosion resistance* / Y. Huang, Y. Guo, H. Fan, and J. Shen // *Mat. Lett.* – 2012. – **89**. – P. 229–232.
2. *Partial crystallization and corrosion resistance of amorphous Fe–Cr–M–B (M = Mo, Nb) alloys* / C. S. Kiminami, C. A. C. Souza, L. F. Bonavina et al. // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2010. – **356**, № 44–49. – P. 2651–2657.
3. *Influence of Cr additions on corrosion resistance of Fe- and Co-based metallic glasses and nanocrystals in H_2SO_4* / A. Pardo, M. C. Merino, E. Otero et al. // *Ibid.* – 2006. – **352**, № 30–31. – P. 3179–3190.
4. *Трофимова Е. В. Взаимосвязь коррозионно-электрохимического поведения сплавов Fe–Cr и энергетического состояния их поверхности: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.* – М., 2007. – 24 с.
5. *Електрохімічна оцінка реакційної здатності поверхневих шарів аморфних сплавів $\text{Fe}_{84-x}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{P}_3\text{M}_x$* / О. Герцик, Л. Бойчишин, М. Ковбуз, Б. Котур // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. Хім.* – 2013. – Вип. 54. – С. 383–388.
6. *Патент на корисну модель. Заявка № 89419. Аморфна металева композиція на основі Fe–Nb–В для каталітичного виділення водню з лужних розчинів* / О. М. Герцик, Л. М. Бойчишин, В. К. Носенко, М. О. Ковбуз. – Опубл. 25.04.2014; Бюл. № 8.
7. *Бик М. В. Іонізація заліза в умовах катодної поляризації та вплив на цей процес концентраційних змін у приелектродному шарі: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.* – К., 2007. – 26 с.

Одержано 07.07.2014