

**КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ АМОРФНОГО СПЛАВУ
 $Fe_{68,93}Mn_1Mo_4Cr_2C_7P_{10}B_5Si_2(Cu, W, Al)_{0,07}$ У СЕРЕДОВИЩАХ
РІЗНОЇ АГРЕСИВНОСТІ**

*О. М. ГЕРЦИК¹, Л. М. БОЙЧИШИН¹, М. О. КОВБУЗ¹,
Ю. О. КУЛИК¹, В. К. НОСЕНКО²*

¹ Львівський національний університет ім. Івана Франка;

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

Методами хронопотенціометрії та циклічної вольтамперометрії оцінено електрохімічні характеристики об'ємного та стрічкового зразка аморфного металевих сплаву $Fe_{68,93}Mn_1Mo_4Cr_2C_7P_{10}B_5Si_2(Cu, W, Al)_{0,07}$ у 0,5 М водних розчинах натрію хлориду, калію гідроксиду та хлоридної кислоти. Встановлено, що поверхня стрічкового зразка в агресивних водних розчинах є стійкішою, ніж об'ємного аналогічного складу. Обчислені значення енергій активації процесів розчинення об'ємного зразка в агресивних середовищах різного складу свідчать про підвищену тривкість до корозії досліджуваного матеріалу.

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

Аморфні металеві сплави (АМС) на основі заліза все ширше застосовують в електротехнічній промисловості – як магнетні матеріали у високочутливих давачах та як каталізатори електрохімічного синтезу у різних середовищах.

Елементний склад і спосіб отримання АМС визначають їх структурний стан, що, своєю чергою, зумовлює їх фізико-хімічні особливості і прикладне застосування. В об'ємних аморфних сплавах різної форми, які отримують охолодженням, через порівняно невисоку швидкість гартування виникає ієрархія структурних утворень – нанофаз, що відрізняються глибиною від поверхні зразка [1–3]. Можлива також зміна елементного складу та створення стійкіших фаз і перехід у кластерно-кристалографічну структуру [4–6].

Окисно-відновні реакції окремих металів і цих же металів у складнолегованих аморфних металевих сплавах відрізняються, оскільки вони володіють у сплаві іншими енергетичними параметрами, тобто різними варіантами створюваних гальванопар.

Методика досліджень. Об'ємні загартовані зразки виготовляли у кварцових формах у повітрі [7]. Стрічку аморфного сплаву одержали методом швидкого гартування (10^6 К/с) розплаву на охолоджувальному обертовому мідному барабані [8]. Для одержаних таким способом аморфних металевих стрічок розрізняють контактний (к) та зовнішній (з) боки, які дещо відрізняються рівнем структурованості. Сплави виготовлені і передані для дослідження Інститутом металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

Дифрактограми досліджуваних сплавів отримували на дифрактометрі DRON-3М (Cu-K α -випромінювання в інтервалі кутів $2\theta = 10^\circ \dots 140^\circ$, крок сканування $0,04^\circ$, час сканування в точці 1 с).

Контактна особа: О. М. ГЕРЦИК, e-mail: o_hertsyk@yahoo.com

Мікроскопічні дослідження здійснювали за допомогою сканувальної електронної мікроскопії на базі електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА-102-02 [9].

Самочинну корозію АМС-електродів різної форми у агресивних середовищах різної протогенності досліджували хронопотенціометрично. Реєстрували початкове (E_0) та кінцеве (E_f) значення, а також швидкість (ν) зміни (ΔE) вільного потенціалу робочого електрода порівняно з $\text{СГ} | \text{AgCl} | \text{Ag}(\text{sat})$ електродом. Робочий електрод – стрічка АМС товщиною 25 μm або об’ємний зразок – брусок товщиною 0,7 mm, тривалість вимірювання – 1200 s.

Завдяки застосуванню багаторазової циклічної вольтамперометрії (для електрохімічних досліджень використовували Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R) виявили корозійні особливості поверхневих процесів в умовах циклічного сканування (швидкість 20 mV/s) зовнішнього потенціалу, а також їх тривкість у повторних багаторазових процесях. Для вольтамперометрії використовували триелектродну схему, в якій, окрім робочого та електрода порівняння, є допоміжний електрод – платинова пластина [10]. Потенціал ($E_{\text{сорт}}$) та струм ($i_{\text{сорт}}$) корозії визначали з поляризаційних кривих для кожного циклу.

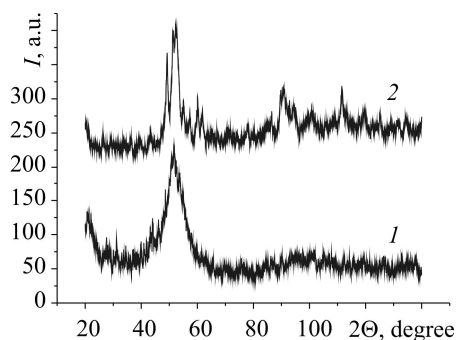
Результати досліджень та їх обговорення. Отримали первинні фізико-хімічні характеристики стрічкового та об’ємного сплаву $\text{Fe}_{68,93}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2(\text{Cu}, \text{W}, \text{Al})_{0,07}$ (НВРС-4), легованого такими протикорозійними додатками, як Cr, C, P. На основі результатів рентгеноструктурного аналізу підтверджено аморфний стан стрічкового зразка і кластерний кристалічний об’ємного бруска (рис. 1).

Уточнений елементний склад стрічкового зразка і бруска за результатами сканувальної електронної мікроскопії наведено в табл. 1.

Під час затверднення розплаву відбувається ще активна дифузія атомів, утворення інтерметалічних сполук, мікрофаз, кластеризація – це основні чинники, що визначають особливості елементного складу поверхні і, відповідно, впливають на електрохімічні параметри окисно-відновних процесів.

Рис. 1. Дифрактограми стрічкового зразка (1) та об’ємного бруска (2) сплаву $\text{Fe}_{68,93}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2(\text{Cu}, \text{W}, \text{Al})_{0,07}$.

Fig. 1. Diffractograms of ribbon (1) and bulk (2) samples of $\text{Fe}_{68,93}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2(\text{Cu}, \text{W}, \text{Al})_{0,07}$ alloy.



Таблиця 1. Елементний склад поверхні зразків НВРС-4 (at.%)

Зразок	Al	Mn	P	W	Cr	Fe	Cu	Si	Mo	C*
Брусок	0,78	1,71	12,97	0,10	2,60	74,28	0,25	1,49	4,08	1,84
Стрічка (зовнішній бік)	0,60	1,67	9,32	0,03	2,74	75,15	0,13	2,75	5,10	3,51

* Залишок у зразках може бути відносний до вмісту вуглецю.

Результати мікроскопічних досліджень (рис. 2) свідчать, що контактний бік тонкої стрічки, який найшвидше охолоджується є, практично, повністю аморфним. На зовнішньому боці стрічки НВРС-4 з’являється дрібнодисперсна зернис-

тість ($d \sim 2$ nm) [11]. На поверхні бруска під час охолодження розплаву зі швидкістю 10^2 K/s встигають сформуватися структурні одиниці 15...30 nm.

В результаті аналізу електрохімічних характеристик стрічкових зразків НВРС-4, отриманих хронопотенціометрично у 0,5 М водних розчинах NaCl та KOH, виявлено, що у розчині натрію хлориду, як і у розчині калію гідроксиду зовнішній бік характеризується від'ємнішими значеннями потенціалів (табл. 2). Значення потенціалів обох боків стрічки у 0,5 М хлоридній кислоті – близькі (рис. 3с). Встановлено, що у всіх обраних середовищах поверхня об'ємного зразка має від'ємніші значення потенціалів, ніж стрічки аналогічного складу.

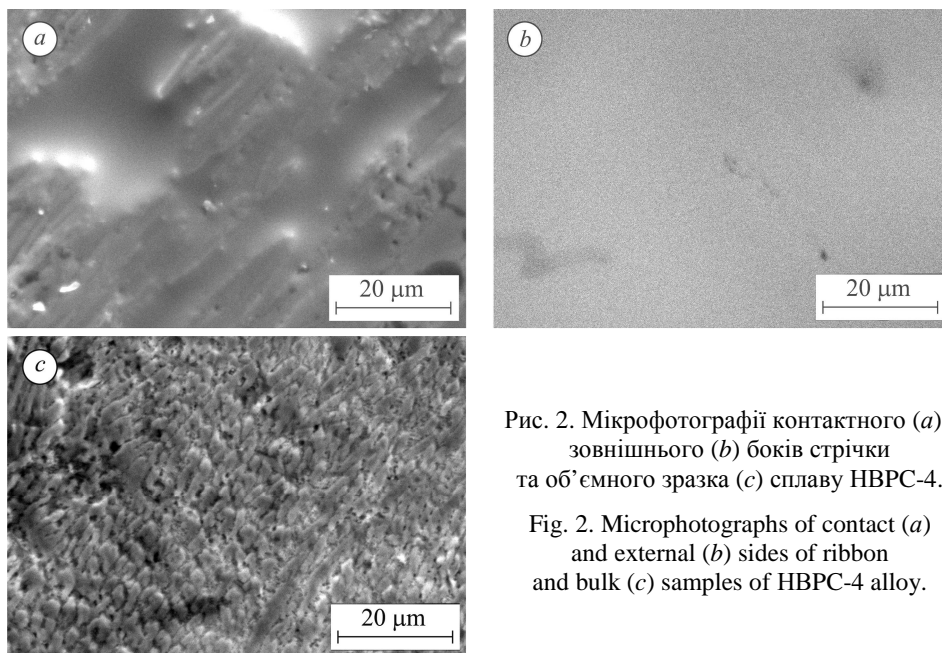


Рис. 2. Мікрофотографії контактної (а) і зовнішнього (b) боків стрічки та об'ємного зразка (с) сплаву НВРС-4.

Fig. 2. Microphotographs of contact (a) and external (b) sides of ribbon and bulk (c) samples of NBPC-4 alloy.

Таблиця 2. Хронопотенціометрія сплавів НВРС-4 у різних агресивних середовищах при $T = 293$ та 303 К

Агресивне середовище	T , К	Зразок	Бік	$-E_0$, V	$-E_f$, V	ΔE , V	$v \cdot 10^4$, V/s
0,5 М NaCl	293	Стрічка	к	0,16	0,13	0,03	1,67
			з	-0,04	-0,20	0,16	15,0
	303	Брусок	-	0,33	0,45	0,12	6,67
			-	0,45	0,46	0,01	4,68
0,5 М KOH	293	Стрічка	к	0,39	0,29	0,10	11,7
			з	0,39	0,19	0,20	25,0
	303	Брусок	-	0,66	0,63	0,03	1,67
			-	0,49	0,63	0,14	1,61
0,5 М HCl	293	Стрічка	к	-0,20	0,10	0,10	26,6
			з	0,16	0,14	0,02	10,0
	303	Брусок	-	0,38	0,39	0,01	1,67
			-	0,38	0,39	0,01	1,26

Внаслідок активного руйнування поверхні НВРС-4-електродів під час десятиразового циклічного сканування потенціалу в межах від $-1,5$ до $0,5$ В виявили, що стрічковий зразок є стійкіший у всіх досліджуваних агресивних середовищах (рис. 3). Під час тривалого контакту з водними розчинами різної протогенності потенціал корозії зсувається в катодний бік, а струми корозії змінюються нелінійно, що свідчить про складний механізм корозії багатокomпонентних сплавів. Більші зміни спостерігали для об'ємного зразка.

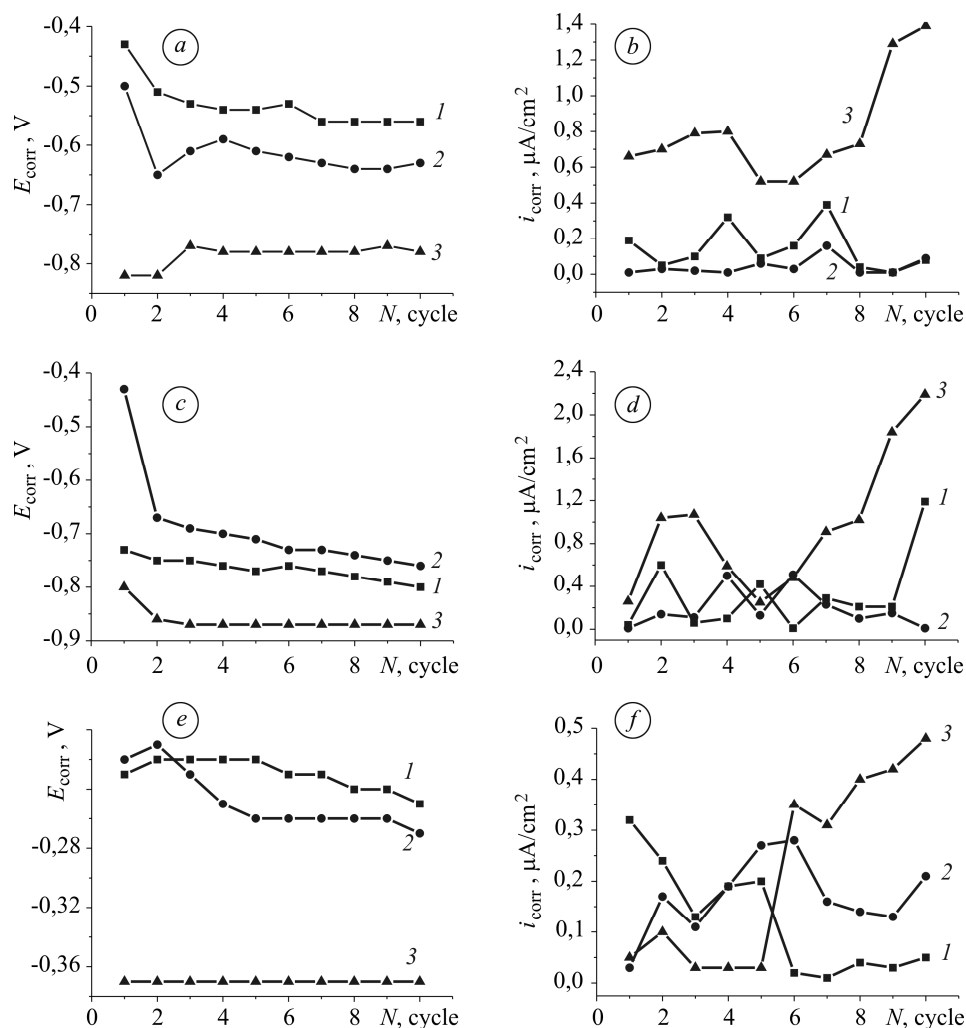


Рис. 3. Зміна потенціалів (a, c, e) та густин струмів (b, d, f) корозії зразків НВРС-4 різної форми у 0,5 М розчині NaCl (a, b), KOH (c, d), HCl (e, f): 1 – контактний бік стрічки; 2 – зовнішній; 3 – об'ємний зразок.

Fig. 3. Change of corrosion potentials (a, c, e) and currents density (b, d, f) of HBPC-4 specimens of different geometry in 0.5 M solutions of NaCl (a, b), KOH (c, d), HCl (e, f): 1 – contact side of ribbon; 2 – external side of ribbon; 3 – bulk sample.

Практично у всіх випадках потенціал корозії аморфного зразка коливається в межах $-(0,75...0,80)$ В впродовж 10 циклів окисно-відновних реакцій. Стрічкові зразки набувають відносно найвищої корозійної активності в межах четвертого-сьомого циклів, а далі поверхня стабілізується. Найчіткіше це проявляється для зовнішнього боку стрічки у розчинах хлоридної кислоти. Щільні оксидні покриття захищають поверхню об'ємного зразка НВРС-4 у всіх трьох агресивних сере-

довищах до 5-го циклу. За подальших циклів розвивається активне окиснення поверхні.

Враховуючи переважаючий вміст заліза у досліджуваному сплаві, його розчинення, очевидно, відбувається з нагромадженням в приелектродному шарі достатньої кількості іонів Fe^{2+} , які каталізують одноелектронне окиснення Fe^0 на поверхні АМС-електрода до іонів Fe^+ , що існують тільки у адсорбованому стані [12]. Різке підвищення струмів проявляється за взаємодії іонів заліза з водним розчином у присутності іонів Cl^- . У результаті таких поверхневих перетворень виникають сполуки вищого ступеня окиснення Fe , які мають захисні властивості. Важкорозчинний гідроксид $Fe(OH)_{3 ads}$ гальмує іонний обмін на межі АМС-електрод-розчин. Всі ці процеси характеризуються високим ступенем рівноважності [12].

Розширення використання аморфного сплаву [13] передбачає його роботу в агресивних середовищах за підвищених температур. Збільшення температури корозивного середовища прискорює дифузійний рух іонів OH^- до межі розчин-електрод, що однозначно сприяє їх концентруванню на металевій поверхні.

Окиснення поверхні електрода внаслідок електрохімічної реакції зумовлює також за умови достатньої адгезії формування окисно-гідроксидних захисних шарів, під якими відбувається пасивація металевої поверхні. Однак підвищення температури середовища також може викликати за надлишкової кількості OH^- іонів локальне розчинення нерозчинних оксидів внаслідок перетворення їх у розчинні гідроксополуки. Тоді протикорозійна тривкість АМС-електродів знижується, що зумовлює приріст струмів корозії за малих відхилень потенціалів корозії.

Наведені (табл. 2) результати хронопотенціометричного дослідження стану поверхні НВРС-4-електродів у контакті з досліджуваними розчинами за підвищення температури на 10 К. Зростання температури агресивних середовищ до 303 К зумовлює зсув значень потенціалів об'ємного зразка НВРС-4 у катодний бік, однак вплив складу агресивного середовища залишається аналогічним, тобто найдодатніші значення потенціалів зразків виявили у 0,5 М водному розчині хлоридної кислоти.

Таблиця 3. Електрохімічні характеристики об'ємного зразка НВРС-4 у різних агресивних середовищах при $T = 303\text{ K}$

№ циклу	Агресивне середовище					
	0,5 М NaCl		0,5 М КОН		0,5 М HCl	
	$-E_{corr}$, V	$i_{corr} \cdot 10^4$, mA/cm ²	$-E_{corr}$, V	$i_{corr} \cdot 10^4$, mA/cm ²	$-E_{corr}$, V	$i_{corr} \cdot 10^4$, mA/cm ²
1	0,82	4,68	0,92	9,91	0,31	19,73
2	0,80	4,54	0,98	4,75	0,35	14,99
3	0,93	10,7	0,98	13,71	0,35	3,99
4	0,91	1,45	0,98	2,75	0,35	17,89
5	0,93	11,5	0,98	25,62	0,35	18,35
6	0,92	10,32	0,99	15,59	0,36	19,52
7	0,94	4,32	0,99	28,49	0,36	14,54
8	0,94	3,45	0,98	26,26	0,36	13,92
9	0,95	9,16	0,97	12,96	0,36	12,29
10	0,96	6,83	0,97	18,90	0,36	9,04

Аналіз електрохімічних характеристик об'ємного аморфного сплаву НВРС-4 у різних агресивних середовищах при $T = 303\text{ K}$ (рис. 4, табл. 3) показує, що під час контакту з агресивним середовищем корозійна тривкість сплаву дещо змінюється.

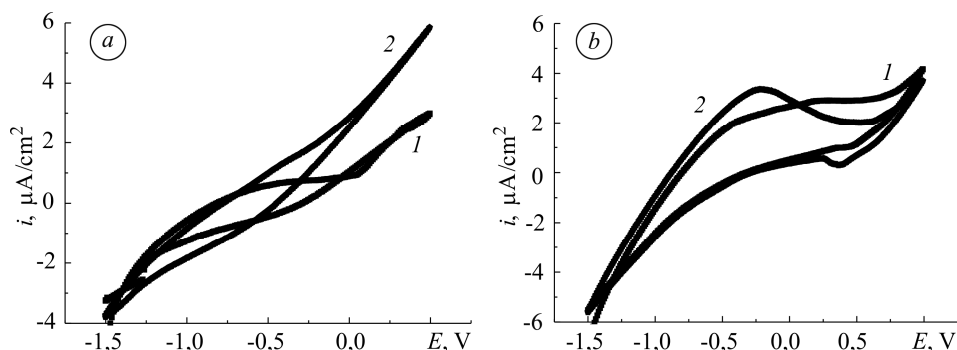


Рис. 4. Циклічні вольтамперограми об'ємного зразка НВРС-4 у 0,5 М розчинах NaCl (а) та KOH (b) за температури агресивного середовища $T = 303\text{ K}$:
1 – перший; 2 – десятий цикли.

Fig. 4. Voltamperograms of bulk sample of NBPC-4 in 0.5 M solutions of NaCl (a) and KOH (b) at a temperature of aggressive environment $T = 303\text{ K}$:
1 – the first; 2 – the tenth cycles.

На основі результатів температурних досліджень обчислені значення енергій активації (E_a) розчинення сплаву в агресивних середовищах різного складу (табл. 4). Високі значення енергії активації свідчать про підвищену тривкість до корозії досліджуваних матеріалів. Зі збільшенням тривалості контакту зразків з агресивними середовищами енергія активації змінюється нелінійно, що пов'язано з чергуванням складних процесів розчинення-пасації поверхонь таких багатокомпонентних сплавів. Найвищі значення енергії активації відповідають корозії зразків сплавів у розчині хлоридної кислоти.

Таблиця 4. Енергія активації об'ємного сплаву НВРС-4 у різних агресивних середовищах

Агресивне середовище	$E_a, \text{ J/mol}$		
	1-ий цикл	5-ий цикл	10-ий цикл
0,5 М NaCl	85,18	221,59	201,79
0,5 М KOH	167,88	259,717	141,19
0,5 М HCl	628,36	701,83	508,30

ВИСНОВКИ

Показано, що контактний бік стрічки сплаву $\text{Fe}_{68,93}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2(\text{Cu}, \text{W}, \text{Al})_{0,07}$ (НВРС-4) є стійкішим, ніж зовнішній, про що свідчать нижчі значення струмів корозії. Електрохімічні характеристики зовнішнього боку є ближчими до характеристик об'ємного зразка аналогічного складу, що зумовлено структуруванням зовнішнього боку вже під час затвердження сплаву.

Незалежно від природи агресивного середовища стрічкові зразки у 0,5 М водних розчинах натрію хлориду, калію гідроксиду та хлоридної кислоти є стійкішими за об'ємні зразки аналогічного складу.

Внаслідок підвищення температури агресивного середовища від 293 до 303 К виявлено зниження корозійної тривкості $\text{Fe}_{68,93}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2(\text{Cu}, \text{W}, \text{Al})_{0,07}$ у 0,5 М водних розчинах натрію хлориду і калію гідроксиду та підвищення у 0,5 М водному розчині хлоридної кислоти.

РЕЗЮМЕ. Методами хронопотенциометрії і циклическої вольтамперометрії оцінено електрохімічні характеристики об'ємного і ленточного образця аморфного металічного сплаву $\text{Fe}_{68,93}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2(\text{Cu}, \text{W}, \text{Al})_{0,07}$ в 0,5 М водних розчинах натрію хлориду, калію гідроксиду і хлоридної кислоти. Установлено, що поверхню ленточного образця в агресивних водних розчинах більш стійка, ніж об'ємного аналогічного складу. Розраховані значення енергії активації процесів розчинення об'ємного образця в агресивних середовищах різного складу вказують на підвищену стійкість до корозії досліджуваного матеріалу.

SUMMARY. The electrochemical characteristics of the bulk and ribbon amorphous metallic alloy $\text{Fe}_{68,93}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2(\text{Cu}, \text{W}, \text{Al})_{0,07}$ in 0.5 M aqueous solutions of sodium chloride, hydrochloric acid, potassium hydroxide are evaluated by the potentiometric and voltamperometric methods. Surface of the investigated ribbon alloy in such aqueous solutions is more resisting than of the bulk sample with the same composition. The calculated values of activation energy of dissolution process of the bulk sample in aggressive environments of different composition indicate the increased resistance to the material corrosion.

1. *Babilas R. and Nowosielski R.* Iron-based bulk amorphous alloys // Arch. Mater. Sci. and Engng. – 2010. – **44**, № 1. – P. 5–27.
2. *Inoue A.* Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // Acta mater. – 2000. – **48**. – P. 279–306.
3. *Wang W. H., Dong C., and Shek C. H.* Bulk metallic glasses // Mater. Sci. and Engng. – 2004. – **44**. – P. 45–89.
4. *McHenry M. E., Willard M. A., and Laughlin D. E.* Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets // Prog. in Mat. Sci. – 1999. – **44**. – P. 291–443.
5. *Kulik T.* Nanocrystallization of metallic glasses // J. of Non-Cryst. Solids. – 2001. – **287**. – P. 145–161.
6. *Rasek J.* Some diffusion phenomena in crystalline and amorphous metals. – Katowice: Silesian University Press, 2000. – P. 133.
7. *Gostin P. F., Gebert A., and Schultz L.* Comparison of the corrosion of bulk amorphous steel with conventional steel // Corr. Sci. – 2010. – **52**. – P. 273–281.
8. *Методи отримання аморфних матеріалів* [Електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу: <http://ucheg.ru>.
9. *Тузяк О. Я., Курляк В. Ю.* Основи електронної та зондової мікроскопії. – Львів: Вид-во ЛНУ ім. Івана Франка, 2012. – 296 с.
10. *Модифікація поверхні магнетом'яких аморфних сплавів олігомерами для створення тривких антикорозійних покриттів* / О. М. Герцик, М. О. Ковбуз, О. А. Єзерська, Т. Г. Переверзева // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2011. – **47**, № 3. – С. 116–121.
(*Modification of the surface of soft magnetic amorphous alloys by oligomers for the formation of durable corrosion-resistant coatings* / О. М. Hertsyk, М. О. Kovbuz, О. А. Ezers'ka, Т. Н. Pereverzeva // Materials Science. – 2011. – **47**, № 3. – P. 401–407.)
11. *Глезер А. М.* Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // Рос. хим. журн. – 2002. – **5**. – С. 57–63.
12. *Yamashita M., Nagano H., and Oriani R. A.* Dependence of corrosion potential and corrosion rate of a low-alloy steel upon depth of aqueous solution // Corr. Sci. – 1998. – **40**, № 9. – P. 1447–1453.
13. *Ryusuke Hasegawa.* Application of amorphous magnetic alloys // Mater. Sci. and Engng. – 2004. – **44**. – P. 375–377.

Одержано 08.09.2015