

ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ НА КОРОЗІЙНУ ТРИВКІСТЬ ОБ'ЄМНИХ АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА

О. М. ГЕРЦИК, М. О. КОВБУЗ, Л. М. БОЙЧИШИН,
Т. Г. ПЕРЕВЕРЗЄВА, О. В. РЕШЕТНЯК

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Методами хронопотенціометрії та циклічної вольтамперометрії оцінено електрохімічні характеристики об'ємних аморфних металевих сплавів $Fe_{65,58}Cr_{7,92}Mn_{1,98}Mo_{3,96}V_{0,1}Cu_{0,05}W_{0,01}Ti_{0,06}C_{4,69}Si_{2,85}B_{5,94}P_{6,93}$, $Fe_{64,38}Cr_{4,5}Mo_4Mn_2Cu_{0,05}V_{0,1}C_5P_7B_{10}Si_{2,87}$, $Fe_{68,93}Cr_2Mo_4Mn_1(Cu, W, Al)_{0,07}C_7P_{10}B_5Si_2$ у 0,5 М водних розчинах натрію хлориду, калію гідроксиду та хлоридної кислоти. Встановлено, що їх поверхня у цих розчинах корозійнотривка. З підвищенням температури натрію хлориду та калію гідроксиду корозійна тривкість зменшується, а в хлоридній кислоті практично не змінюється.

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

Відкриття низки невідомих раніше залежностей між складом і структурою багатокомпонентних металевих систем дало можливість створити об'ємні аморфні сплави (ОАС) нового покоління – класу інтерметалід–інтерметалід і розширити сфери цільового застосування [1] аморфних металевих матеріалів. Більшість з них проявляють високий хімічний опір і придатні для використання в агресивних середовищах. Їх протикорозійну тривкість забезпечують елементний склад, відсутність структурних дефектів, тобто високий ступінь однорідності.

Особливу опірність окиснювальному розчиненню проявляють аморфні сплави на основі Fe, Ni і Co, що містять такі металоїди, як P, C, Si, B, а також легувальні добавки Cr, Mo, W, V [2–4]. Додавання невеликої кількості рідкісноземельних елементів (Y, Er, Dy) сприяє їх аморфізації [5].

З моменту відкриття ОАС основну увагу зосереджено на створенні нових багатокомпонентних сплавів зі заданим складом, яким властиві високі електричні, механічні та термотривкі характеристики. Однак здебільшого виробі із них працюють у агресивних середовищах (газових, рідинних), тому важливо дослідити їх корозійну тривкість електрохімічними методами, щоб прогнозувати експлуатаційні властивості.

Методика досліджень. Вивчали аморфні металеві сплави на основі Fe у формі брусків: $Fe_{65,58}Cr_{7,92}Mn_{1,98}Mo_{3,96}V_{0,1}Cu_{0,05}W_{0,01}Ti_{0,06}C_{4,69}Si_{2,85}B_{5,94}P_{6,93}$ (НВРС-2), $Fe_{64,38}Cr_{4,5}Mo_4Mn_2Cu_{0,05}V_{0,1}C_5P_7B_{10}Si_{2,87}$ (НВРС-3), $Fe_{68,93}Cr_2Mo_4Mn_1(Cu, W, Al)_{0,07}C_7P_{10}B_5Si_2$ (НВРС-4). Їх корозійну тривкість у 0,5 М водних розчинах натрію хлориду (рН 7,0), калію гідроксиду (рН 13,7) та хлоридної кислоти (рН 0,3) порівнювали, контролюючи зміну потенціалу електрода на певному проміжку часу за результатами циклічної вольтамперометрії (потенціостат Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R) [6]. Як електрод порівняння застосовували насичений хлоридсрібний, робочим електродом був зразок

ОАС площею $0,4 \text{ cm}^2$, а допоміжним – платинова пластинка площею 2 cm^2 . Сканивали потенціал зі швидкістю розгортки 20 mV/s у межах: у розчинах NaCl – від $-1,5$ до $1,5 \text{ V}$; у KOH – від $-1,5$ до $1,0 \text{ V}$; у HCl – від $-1,5$ до $0,5 \text{ V}$. Струм та потенціал корозії визначали за поляризаційними кривими. Для оцінки елементного складу поверхні брусків використовували електронний мікроскоп-мікроаналізатор РЕММА-102-02 [7]. Похибка не перевищувала $0,001 \text{ at.}\%$.

Результати та обговорення. Поверхня багатокомпонентних сплавів неоднорідна. Мікрофотографії ОАС та уточнений на основі енергодисперсійного аналізу вміст елементів (рис. 1 і табл. 1) свідчать про присутність на поверхні кількох фаз, які суттєво відрізняються вмістом елементів, що, очевидно, визначає особливості корозійної тривкості зразків. Склад поверхні усіх зразків суттєво відрізняється від вихідної шихти. Світла фаза помітно збагачена Mo і Si та містить менше P . Розподіл фаз практично рівномірний, що створює надійний корозійний захист. Через різницю їх вмісту у сплаві НВРС-3 підвищується електрохімічна активність.

За відсутності зовнішньої поляризації отримали дані про зміну потенціалу поверхні під час контакту зі середовищами різної протогенності (KOH , HCl і NaCl). Виявили, що різниці між початковими (E_0) і кінцевими значеннями (E_{st}) потенціалів всіх трьох сплавів у різних середовищах коливаються в межах $0,01 \dots 0,15 \text{ V}$, що свідчить про швидку стабілізацію процесів розчинення поверхні (табл. 2).

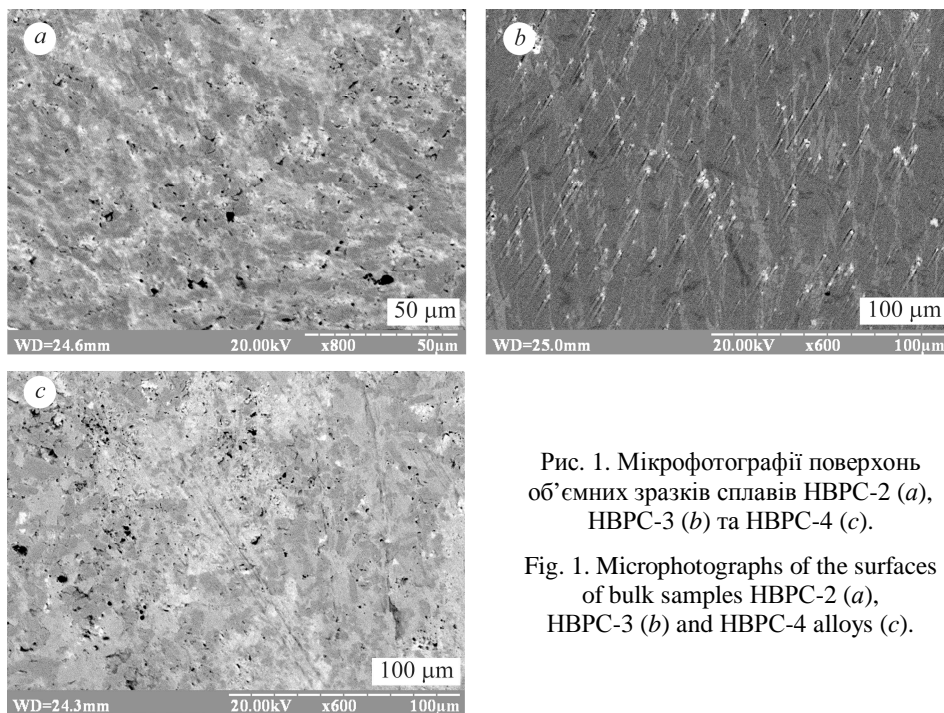


Рис. 1. Мікрофотографії поверхонь об'ємних зразків сплавів НВРС-2 (а), НВРС-3 (b) та НВРС-4 (с).

Fig. 1. Microphotographs of the surfaces of bulk samples НВРС-2 (a), НВРС-3 (b) and НВРС-4 alloys (c).

Стационарне значення потенціалу (E_{st}) для сплаву НВРС-2 встановлюється найшвидше у $0,5 \text{ M NaCl}$ і KOH , а потенціал поверхні сплаву НВРС-3 стабілізується – у розчині HCl . Це пов'язано, очевидно, з найбільшим вмістом бору в ньому, що має здатність локалізуватися на поверхні, через що невелика її частка залишається реакційноздатною [8].

Таблиця 1. Вміст хімічних елементів у різних фазах поверхні об'ємних зразків (at.%)

Фаза	Fe	Cr	Mo	Mn	P	Si	A^* , %
Шихта	НВРС-2						
Темна	68,89	14,6	4,30	–	11,7	0,48	49
Світла	67,91	14,0	10,40	–	5,97	1,70	51
Шихта	НВРС-3						
Темна	75,32	7,76	4,44	–	11,4	1,04	50
Світла	70,03	11,2	12,6	–	2,00	4,14	50
Шихта	НВРС-4						
Темна	74,13	3,14	3,06	1,44	17,1	1,13	53
Світла	74,36	5,96	11,2	2,92	1,87	3,69	47

A^* – відсоток темної і світлої фаз на поверхні.

Хром підвищує корозійну тривкість сплавів, але впливає на їх аморфізацію [9]. Очевидно, підвищена корозійна тривкість сплаву НВРС-2 у лужному середовищі зумовлена певним співвідношенням легувальних додатків, що сприяє утворенню однорідної бездефектної захисної плівки [10].

Таблиця 2. Результати хронопотенціометричного дослідження зразків ОАС у водному середовищі різного складу ($T = 291$ К)

Середовище	Зразок	$-E_0$, V	$-E_{st}$, V	ΔE , V	$v^* \cdot 10^4$, V/s
0,5 М NaCl	НВРС-2	0,35	0,50	0,15	11,6
	НВРС-3	0,29	0,32	0,03	3,33
	НВРС-4	0,32	0,45	0,13	7,87
0,5 М КОН	НВРС-2	0,29	0,45	0,16	14,6
	НВРС-3	0,44	0,55	0,11	3,24
	НВРС-4	0,66	0,63	0,03	1,98
0,5 М HCl	НВРС-2	0,37	0,38	0,01	2,50
	НВРС-3	0,25	0,36	0,11	13,6
	НВРС-4	0,38	0,37	0,01	1,26

v^* – швидкість зміни потенціалу впродовж перших 60 с.

Форма циклічних вольтамперограм ОАС-електродів в усіх трьох середовищах, одержаних зі швидкістю сканування потенціалу 20 mV/s, незалежно від номера циклу подібна (рис. 2). Причому потенціал корозії зразка НВРС-4 (табл. 3 і рис. 3) практично залишається сталим, а струми корозії зростають незначно, що вказує на достатньо високу його корозійну тривкість.

Розширення використання аморфних сплавів передбачає їх випробу в різних температурних межах [8] та агресивних середовищах за підвищених температур. Аналіз електрохімічних характеристик сплаву НВРС-4 у різних агресивних середовищах за $T = 303$ К підтверджує його вищу тривкість у хлоридній кислоті. З ростом температури розчинів натрію хлориду та калію гідроксиду вона дещо знижується, а у хлоридній кислоті енергія активації (E_a) набуває найвищого значення, що свідчить про уповільнення процесів розчинення.

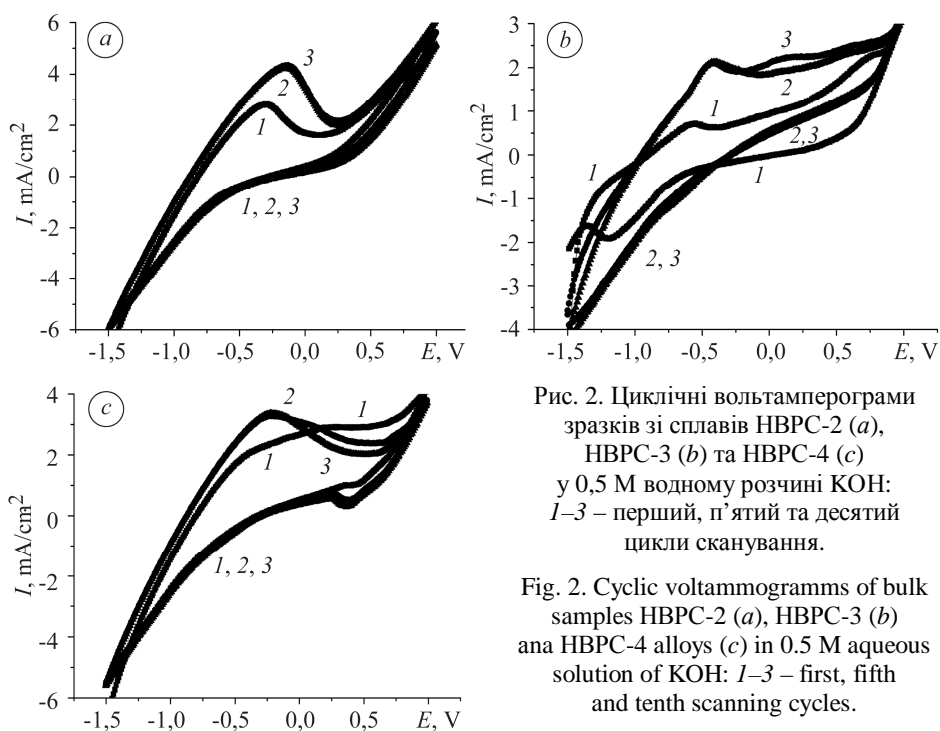


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми зразків зі сплавів HBPC-2 (a), HBPC-3 (b) та HBPC-4 (c) у 0,5 М водному розчині KOH: 1–3 – перший, п'ятий та десятий цикли сканування.

Fig. 2. Cyclic voltammograms of bulk samples HBPC-2 (a), HBPC-3 (b) and HBPC-4 alloys (c) in 0.5 M aqueous solution of KOH: 1–3 – first, fifth and tenth scanning cycles.

Таблиця 3. Струми (i_{corr}) і потенціали (E_{corr}) корозії ОАС-електродів у водних середовищах різного складу, визначені під час першого, п'ятого та десятого циклів сканування потенціалу

Номер циклу	HBPC-2		HBPC-3		HBPC-4				E_a^* , кДж/мол
	291 К		291 К		291 К		303 К		
	$-E_{\text{corr}}$, V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^4$, A/cm ²	$-E_{\text{corr}}$, V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^4$, A/cm ²	$-E_{\text{corr}}$, V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^4$, A/cm ²	$-E_{\text{corr}}$, V	$i_{\text{corr}} \cdot 10^4$, A/cm ²	
0,5 М NaCl									
1	0,70	11,46	0,80	2,35	0,82	6,56	0,82	4,68	12,19
5	0,82	10,58	0,98	22,9	0,79	5,27	0,93	11,5	29,16
10	0,83	9,34	0,94	12,3	0,78	13,9	0,96	6,83	25,64
0,5 М KOH									
1	0,82	11,75	0,90	3,71	0,80	2,63	0,92	9,95	47,87
5	0,88	3,23	0,96	13,8	0,88	2,51	0,98	25,62	83,84
10	0,88	3,16	0,94	10,5	0,87	21,85	0,97	18,9	52,34
0,5 М HCl									
1	0,38	22,91	0,37	16,21	0,37	1,64	0,31	19,73	89,72
5	0,38	12,88	0,37	27,54	0,38	1,55	0,35	18,35	89,19
10	0,39	9,12	0,38	2,20	0,38	1,51	0,36	9,04	64,58

E_a^* – енергія активації окиснення сплаву HBPC-4 під час першого, п'ятого та десятого циклів сканування потенціалу у діапазоні температур розчинів 291...303 К.

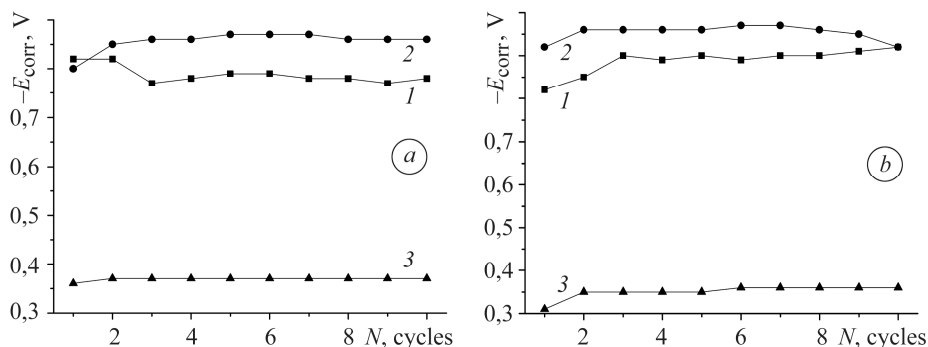
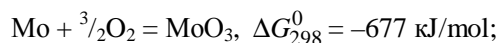
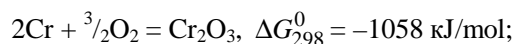


Рис. 3. Зміна потенціалів корозії сплаву HBPC-4 у 0,5 М водних розчинах:
1 – NaCl; 2 – KOH; 3 – HCl; а – 291 К; б – 303 К.

Fig. 3. Change of corrosion potentials of bulk amorphous alloy HBPC-4 in 0.5 M aqueous solutions of: 1 – NaCl; 2 – KOH; 3 – HCl; a – 291 K; b – 303 K.

Оскільки досліджувані сплави є багатокомпонентними системами, то реакції окиснення конкурують і впливають на загальний потенціаловизначальний процес. Тому під час контакту сплавів з агресивним середовищем потенціал поверхні змінюється в часі і поступово стабілізується. Наприклад, з ростом порядкового номера в ряду Cr–Mo–W хімічна активність знижується [10]. Під час окиснення, в першу чергу, утворюються стійкі оксиди Cr(III), Mo та W(VI) [10]:



Формування сполуки CrO₃ термодинамічно менш ймовірне, ніж Cr₂O₃, значення ΔG_{298}^0 якої в розрахунку на 1 mol кисню майже вдвічі більше, ніж Cr₂O₃. Отже, Cr₂O₃ легко пасивує поверхню. Молибден і вольфрам окиснюються дещо важче, але їх оксиди ще менш розчинні проти Cr₂O₃. Отже, добавки Cr і W зумовлюють швидкий пасивний захист поверхні. Таку залежність підтверджують результати потенціометричних і вольтамперометричних досліджень.

У режимі циклічного сканування потенціалу, тобто за чергування окисдно-відновних процесів, захисні плівки, які формуються в різних середовищах на поверхні сплавів, неоднаково тривкі. Від'ємніші значення потенціалів корозії всіх досліджуваних сплавів у лужному середовищі свідчать про відносно легке руйнування захисних окисдно-гідроксидних поверхневих шарів. Практично у всіх варіантах (склад розчину, номер циклу) найвищі значення енергії активації відповідають процесам п'ятого циклу, що свідчить про сповільнення окисдного розчинення. За подальшого циклічного сканування потенціалу значення E_a знижуються, а струми корозії зростають, тобто інтенсифікується руйнування незахищеної металеві поверхні.

РЕЗЮМЕ. Методами хронопотенциометрії и циклической вольтамперометрії оценыены електрохімічні характеристики об'ємних аморфних металічних сплавів Fe_{65,58}Cr_{7,92}Mn_{1,98}Mo_{3,96}V_{0,1}Cu_{0,05}W_{0,01}Ti_{0,06}C_{4,69}Si_{2,85}B_{5,94}P_{6,93}, Fe_{64,38}Cr_{4,51}Mo₄Mn₂Cu_{0,05}V_{0,1}C₅P₇B₁₀Si_{2,87}, Fe_{68,93}Cr₂Mo₄Mn₁(Cu, W, Al)_{0,07}C₇P₁₀B₅Si₂ в 0,5 М водних розчинах натрія хлориду, калія гідроксиду и хлоридної кислоти. Установлено, что их поверхность в этих растворах

коррозионно-стойкая. С повышением температуры хлорида натрия и калия гидроксида коррозионная стойкость снижается, а в хлоридной кислоте практически не изменяется.

SUMMARY. Electrochemical characteristics of bulk amorphous metallic $\text{Fe}_{65.58}\text{Cr}_{7.92}\text{Mn}_{1.98}\text{Mo}_{3.96}\text{V}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{W}_{0.01}\text{Ti}_{0.06}\text{C}_{4.69}\text{Si}_{2.85}\text{B}_{5.94}\text{P}_{6.93}$, $\text{Fe}_{64.38}\text{Cr}_{4.51}\text{Mo}_4\text{Mn}_2\text{Cu}_{0.05}\text{V}_{0.1}\text{C}_5\text{P}_7\text{B}_{10}\text{Si}_{2.87}$, $\text{Fe}_{68.93}\text{Cr}_2\text{Mo}_4\text{Mn}_1(\text{Cu}, \text{W}, \text{Al})_{0.07}\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2$ alloys were investigated by chronopotentiometry and cyclic voltammetry methods in 0.5 M aqueous sodium chloride, potassium hydroxide and hydrochloric acid. It was found that the surface of bulk alloys in such aggressive aqueous solutions has good corrosion resistance. The increase of sodium chloride and potassium hydroxide temperature reduces the corrosion resistance of bulk amorphous alloys, and hydrochloric acid – does not change it.

1. *Nanocrystalline* soft magnetic Fe–M–B (M = Zr, Hf, Nb) alloys and their applications / A. Makino, T. Hatanai, A. Inoue, T. Masumoto // Mater. Sci. Eng. – 1997. – **226**. – P. 594–602.
2. *Solomon I. and Solomon N.* Effect of cobalt on the corrosion behaviour of amorphous Fe–Co–Cr–B–Si alloys in dilute mineral acids // Revista de metalurgia. – 2010. – **46**. – P. 389–395.
3. *Enhanced* soft-magnetic and corrosion properties of Fe-based bulk glassy alloys with improved plasticity through the addition of Cr / Z. Long, Y. Shao, G. Xie, P. Zhang, B. Shen, A. Inoue // J. Alloys Comp. – 2008. – **462**. – P. 52–59.
4. *Oxidation* behaviour of metallic glass foams / B. R. Barnard, P. K. Liaw, M. D. Demetriou, W. L. Johnson // Corr. Sci. – 2008. – **50**. – P. 2135–2139.
5. *Corrosion* mechanism of N-containing Fe–Cr–Mo–Y–C–B bulk amorphous alloys in highly concentrated HCl solution / J. Jayaraj, K.B. Kim, H.S. Ahn, E. Fleury // Mat. Sci. Eng. A. – 2007. – **449–451**. – P. 517–520.
6. *Electrocatalytic* evolution of hydrogen on amorphous Fe–Nb–B–Rare-Earth-Metal electrodes from alkaline solutions / L. M. Boichyshyn, O. M. Hertsyk, M. A. Kovbus, T. G. Pereverzeva, B. Ya. Kotur // Russ. J. Appl. Chem. – 2014. – **87**, № 1. – P. 62–69.
7. *Influence* of heat treatment and variable magnetic fields on the chemical resistance of amorphous alloys based on iron / O. M. Hertsyk, M. O. Kovbuz, T. H. Pereverzeva, A. K. Borysyuk, L. M. Boichyshyn // Mat. Sci. – 2014. – **50**, № 3. – P. 454–460.
8. *An effect* of low temperature processing on stability of physical and chemical properties of amorphous alloy $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ / O. M. Hertsyk, M. A. Kovbuz, T. G. Pereverzeva, L. M. Boichyshyn, B. Ya. Kotur // Russ. J Appl. Chem. – 2013. – **86**, № 6. – P. 802–806.
9. *Корозійна* тривкість аморфного сплаву $\text{Fe}_{68.93}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2(\text{Cu}, \text{W}, \text{Al})_{0.07}$ у середовищах різної агресивності / О. М. Герцик, Л. М. Бойчишин, М. О. Ковбуз, Ю. О. Кулик, В. К. Носенко // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2015. – **51**, № 5. – С. 114–120.
(Corrosion resistance of the $\text{Fe}_{68.93}\text{Mn}_1\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{C}_7\text{P}_{10}\text{B}_5\text{Si}_2(\text{Cu}, \text{W}, \text{Al})_{0.07}$ amorphous alloy in media with different aggressiveness / O. M. Hertsyk, L. M. Boichyshyn, M. O. Kovbuz, Yu. O. Kulyk, V. K. Nosenko // Materials Science. – 2015. – **51**, № 5. – P. 719–726.)
10. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2001. – 744 с.

Одержано 06.10.2016