

УДК 544.23, 544.636/.638

КІНЕТИКА ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ НА АМС-ЕЛЕКТРОДАХ $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) У ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Л. Бойчишин*, М.-О. Даниляк, В. Андрусик

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

Методом циклічної вольтамперометрії визначено кінетичні параметри окисно-відновних електрохімічних процесів, які відбуваються на аморфних металевих сплавах (АМС) $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) у 1 М розчині КОН. З'ясовано, що за термічної обробки АМС корозійна тривкість зменшується, оскільки нанокристалізація сплавів активує процеси корозії на межі АМС-електрод/електроліт. Методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) досліджено морфологію поверхні досліджуваних АМС. Відпал АМС за температур фазових переходів змінює поверхню АМС. А також унаслідок електрохімічних реакцій на поверхні наноструктурованих АМС змінюється вміст компонентів сплавів, зокрема для наноструктурованого сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ зростає вміст Gd, що зумовлює активність цього сплаву в електрокаталізі.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, рідкісноземельні метали, термічний відпал, корозія.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.491>

Аморфні сплави досить сильно відрізняються фізичними і хімічними властивостями від звичайних кристалічних сплавів. Серед цих нових властивостей аморфні сплави часто показують високу корозійну стійкість [1], яка може бути спричинена хімічною однорідністю і відсутністю кристалографічних дефектів, таких як зерна, межі зерен, другої фази елементів, дислокації або розшарування, які більш чутливі до хімічної взаємодії [2, 3]. Електрохімічні властивості АМС залежать не тільки від їх складу, а й від структурного стану поверхні. Висока корозійна стійкість аморфних сплавів є наслідком зміни електронної будови атомів за їхнього переходу від кристалічного до аморфного стану. Аморфізація сплавів супроводжується підвищенням електрохімічної активності поверхні із швидким утворенням щільних плівок оксидів, що забезпечують високі антикорозійні властивості [4].

Аморфні сплави Fe з додатками 14 ат. % В та 2 ат. % Nb є корозійно тривкими в агресивних середовищах. Висока міцність у поєднанні з корозійною стійкістю дають змогу використовувати такі аморфні сплави, як конструкційні матеріали [5]. Аморфні сплави на основі перехідних металів легують рідкісноземельними елементами (RE). З урахуванням того, що різномісні атоми металів у композиції теж сприяють стабілізації аморфного стану й водночас суттєво підвищують їхні

магнітні, антикорозійні та каталітичні властивості [6]. Ця особливість аморфних металевих матеріалів поряд з каталітичною активністю в процесі електролізу води є підставою для їхнього використання в катодних реакціях виділення водню.

Мета нашої праці – оцінити кінетичні параметри окисно-відновних реакцій, які відбуваються на поверхні зразків АМС: $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ в розчині калій гідроксиду, та вплив відпалу АМС на їхні електрохімічні властивості у лужному середовищі.

Стрічки аморфних сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}$, де $\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ з товщиною і шириною $(20-25) \cdot 10^{-6}$ м і $3 \cdot 10^{-3}$ м, відповідно, отримано методом спінінгування розплаву в атмосфері гелію на мідному барабані зі швидкістю обертання близько 30 м/с. АМС виготовлено в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України [7].

Електрохімічні дослідження АМС-електродів $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ та $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ виконували в 1 М водному розчині КОН, використовуючи триелектродну систему, у якій робочий електрод – пластинка з випробувального аморфного матеріалу площею $0,40 \text{ см}^2$, електрод порівняння – каломелевий ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{нас}}$), допоміжний – платиновий. Вольтамперометричні дослідження виконували в потенціодинамічному режимі. Вольтамперні (ВА) криві знімали від стаціонарного значення потенціалу поверхні в 1 М КОН зі швидкістю розгортки потенціалу 50 мВ/с в діапазоні від $-1,5$ до $+1,2$ В. Розрахунок електрохімічних параметрів корозії аморфних сплавів проводили за рівнянням Тафеля: $\eta = a + b \lg i$ [8].

За температур 1-го фазового переходу (для $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14} \sim 686$ К; для $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2 \sim 804$ К; для $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2 \sim 798$ К; для $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ і $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2 \sim 801$ К), які визначено за допомогою методу диференціальної скануючої калориметрії (ДСК), відбувається наноструктурування досліджених АМС [9]. Відпал проводили впродовж години в атмосфері повітря зі швидкістю нагріву 10 К/хв.

Мікроскопічні дослідження проводили за допомогою скануючої електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу на основі електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА – 102-02.

На рис. 1 наведено вольтамперні криві (1 цикл) для вихідних та відпалених АМС, за даними яких розраховано потенціал ($E_{\text{кор}}$), густину струму ($i_{\text{кор}}$) корозії та коефіцієнти a та b рівняння Тафеля [8].

Відомо, що потенціал корозії є термодинамічною величиною, яка свідчить про ймовірність окиснення поверхні АМС-електрода. П'ятиразова анодна поляризація вихідних АМС-електродів у діапазоні від $-1,5$ до $+1,2$ В не руйнує електродів, внаслідок чого значення потенціалів корозії, головню, залишаються сталими і становлять $-0,9 \dots -0,5$ В залежно від складу сплаву.

Коефіцієнти рівняння Тафеля a і b визначають, головню, матеріалом електрода. Величина a зумовлюється природою матеріалу електрода, однак на неї впливає також і стан його поверхні. Коефіцієнт a зменшується за розвинення поверхні й звільнення її від поверхневих оксидів. [10]. Стала b визначає швидкість електрохімічної реакції [11]. Унаслідок відпалу значення b_{ox} для легованих сплавів збільшується, а для сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ зменшується. Величина b_{red} для АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ та $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ зменшується, а для $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ збільшується (табл. 1). Кінетичні параметри a_{red} та a_{ox} для відпалених сплавів мають більше значення порівняно з вихідними АМС.

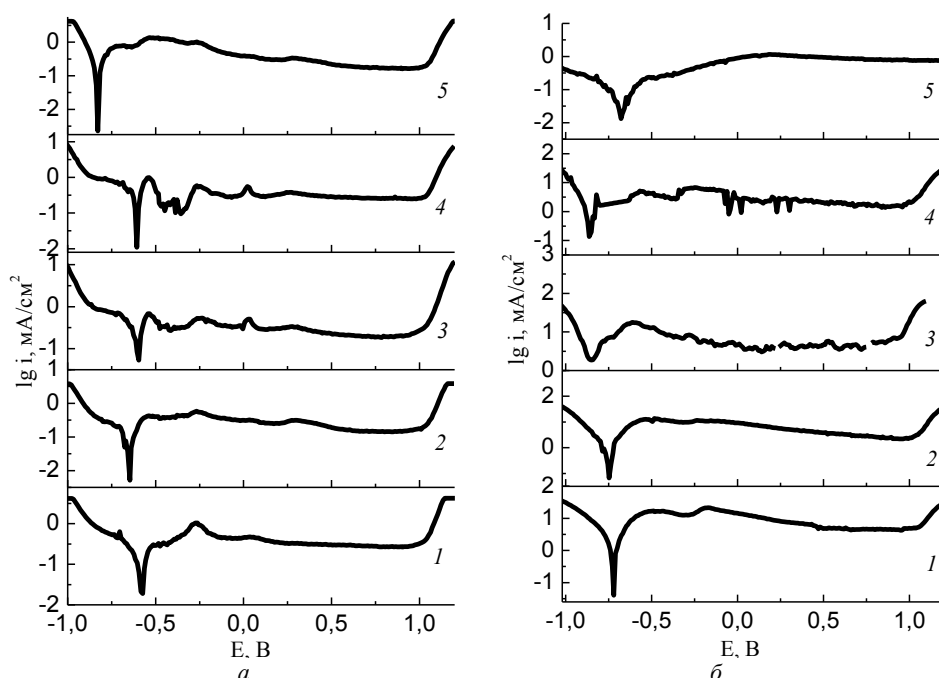


Рис. 1. Поляризаційні криві вихідних (а) та відпалених (б) АМС: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ у 1 М водному розчині KOH

Fig. 1. Polarization curves of the initial (a) and annealed (b) AMA: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ in 1 M KOH aqueous solution

Унаслідок відпалу змінюється склад поверхневих шарів, що впливає на швидкість окиснення та термодинамічний стан поверхні АМС, тобто потенціал корозії відпалених АМС зсувається в катодний бік потенціалів у 1 М водному розчині KOH (табл. 1). Також визначено, що густина струмів корозії відпалених АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) у водному розчині калій гідроксиду значно зростає стосовно вихідного сплаву нелегованого RE . Отже, відпал сплавів активує процеси корозії на межі АМС-електрод/електроліт та приводить до зростання концентрації іонів металів на межі поділу фаз.

На ВА простежуються максимуми струму за потенціалів $-0,73, -0,54, -0,52, -0,29$ В, які відповідають електрохімічному утворенню поверхневих захисних сполук за діаграмами Пурбе [10]. Визначено теоретичні потенціали утворення можливих поверхневих сполук на АМС в сильнолужному середовищі ($\text{pH} 14$) та зіставлено їх із експериментально одержаними потенціалами із вольтамперних кривих. Зокрема, за потенціалу $-0,88$ В відбуваються реакції: $2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}$ та $2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$. Основними стадіями пасивації АМС-електродів є утворення гідроксооксидів $\text{FeO}(\text{OH})$ за потенціалу $-0,46$ В, які в лужному середовищі переходять в оксоферати [10].

Як відомо [10], в сильнолужних середовищах ступінь окиснення $+6$ заліза проявляється в тетраедричних аніонах типу FeO_4^{2-} , які володіють хорошими пасиваційними властивостями, що простежується за потенціалу $-0,51$ В. Варто зазначити, що за потенціалу $-0,54$ В утворюються оксиди ніобію (V), які легують оксидно-гідроксидні пасивуючі шари заліза.

Таблиця 1

Електрохімічні характеристики вихідних (1) та відпалених (2) АМС-електродів у 1 М водному розчині КОН

Table 1

Electrochemical characteristics of the initial (1) and annealed (2) AMA-electrodes in 1M KOH aqueous solution

Склад АМС	Тип поверхні зразка	$E_{кор}$, В	$i_{кор}$, 10^5 А/см ²	a_{ox} , В	b_{ox} , мВ	a_{red} , В	$-b_{red}$, мВ	$\frac{a_{ox}}{a_{red}}$	$\frac{b_{ox}}{b_{red}}$
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄	1	-0,57	1,90	-0,48	64	-0,69	70	0,70	0,91
	2	-0,72	3,99	-0,69	36	-0,76	40	0,91	0,90
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂	1	-0,65	0,51	-0,56	46	-0,75	51	0,75	0,90
	2	-0,75	6,80	-0,71	46	-0,80	61	0,89	0,75
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂	1	-0,61	5,30	-0,54	50	-0,70	89	0,77	0,56
	2	-0,85	74,1	-0,83	75	-0,85	80	0,98	0,94
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Tb ₂	1	-0,61	1,10	-0,56	32	-0,68	43	0,82	0,74
	2	-0,86	12,9	-0,81	52	-0,89	52	0,91	1,00
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Dy ₂	1	-0,83	0,23	-0,76	35	-0,89	27	0,85	1,30
	2	-0,67	1,26	-0,51	91	-0,84	92	0,61	0,99

Найбільш корозивно активним є як вихідний, так і відпалений сплав, легований Gd, про що свідчить збільшення струмів корозії та менші значення потенціалів корозії. Серед відпалених зразків найбільш корозивно тривким у 1 М водному розчині КОН є сплав Fe₈₂Nb₂B₁₄Dy₂.

Методом СЕМ досліджено рельєф поверхні досліджуваних АМС (рис. 2). На рис. 2, а наведено зображення поверхні вихідних сплавів систем Fe₈₂Nb₂B₁₄RE₂ та показано рельєф АМС, який утворився внаслідок синтезу методом *melt spinning* на мідний охолоджуючий барабан. Простежуємо, що поверхня нелегованого RE сплаву вкрита дефектними оксидними шарами. Легування сплаву 2 ат. % RE приводить до гомогенізації поверхневих шарів.

Як бачимо з результатів табл. 2, на поверхні вихідних АМС концентруються на 1,5–2,0 ат. % Fe більше, ніж закладено у шихті, а Nb на поверхні виявлено у два рази більше. Кількість Fe та Nb для всіх легованих RE АМС практично однакова.

Відпал у різних умовах змінює морфологію поверхні та її елементний склад. З результатів енергодисперсійної мікроскопії (табл. 2) бачимо, що кількісно в ат. % заліза та ніобію залишається практично сталою, однак змінюється вміст RE на поверхні, особливо у сплаві, який легований Tb, його вміст зменшується у чотири рази. З СЕМ-зображень бачимо, що відпал АМС за температур фазових переходів змінює морфологію поверхні АМС (рис. 2, б). Зокрема, оксидно-гідроксидні шари внаслідок відпалу у повітряній атмосфері ущільнюються, концентрація металевих компонентів (заліза, ніобію та RE) зменшується, однак зростає кількість бору та кисню. Як показали автори [11], унаслідок відпалу за температур першого фазового переходу утворюється α-Fe та Fe₂₃B₆, які впливають на елементний склад поверхні, а також на її провідність. Отже, поверхня набуває темно-сірого відтінку без відблисків, що є наслідком зменшення оксидної фази.

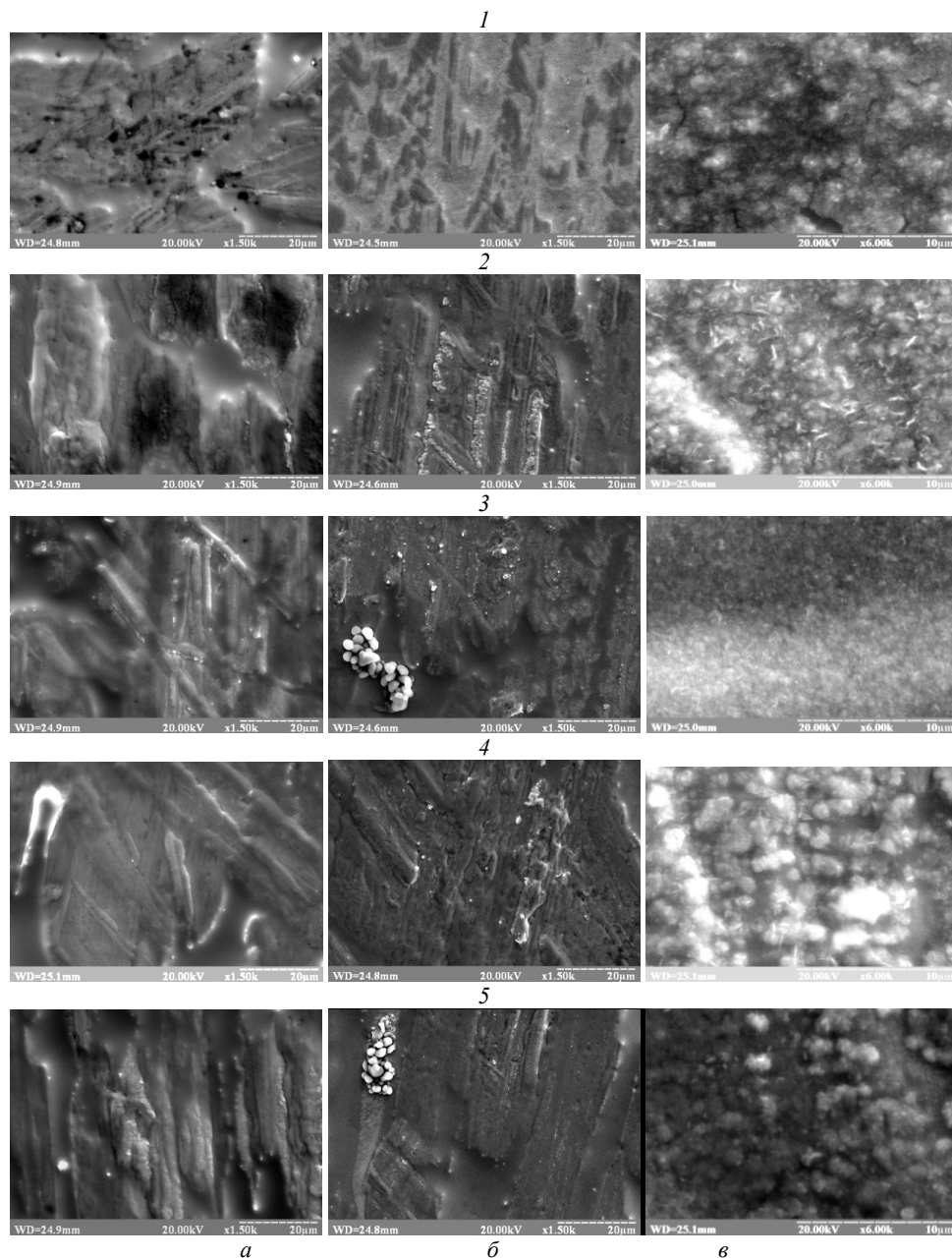


Рис. 2. Мікрофотографії поверхні вихідних (а), відпалених (б) та відпалених АМС-електродів відпрацьованих в 1 М розчині КОН (в): 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$; а, б – збільшено у 1 500 разів; в – збільшено у 6 000 разів

Fig. 2. Microphotos of the initial surface (a), annealed (b) and annealed surface of the AMA-electrodes after electrochemical test in 1 M KOH solution (c): 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$; а, б – increased by 1,500 times; c – increased by 6,000 times

Таблиця 2

Концентрація (ат. % ± 5 %) компонентів на поверхні вихідних (1), відпалених (2) та відпалених АМС-електродів, відпрацьованих в 1 М розчині КОН (3)

Table 2

Components concentration (at. % ± 5 %) on the initial surface (1), annealed (2) and annealed surface of AMA- electrodes after electrochemical test in 1 M KOH solution (3)

АМС	Стан поверхні	Fe	Nb	B+O	RE
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄	1	86,95	4,42	8,83	–
	2	93,04	4,14	2,82	–
	3	88,28	4,54	7,18	–
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂	1	82,21	4,58	10,25	2,96
	2	80,51	4,13	12,30	3,06
	3	79,43	3,88	14,73	1,96
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂	1	84,92	4,71	8,72	1,65
	2	77,42	3,71	17,54	1,33
	3	87,35	4,14	0,23	8,28
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Tb ₂	1	83,21	4,42	9,10	3,27
	2	78,32	3,37	17,54	0,77
	3	77,23	3,78	17,89	1,10
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Dy ₂	1	83,81	4,01	10,76	1,42
	2	77,71	3,95	16,86	1,48
	3	75,63	3,91	17,70	2,76

Мікрофотографії поверхні відпалених сплавів після циклічного електрохімічного процесу окиснення/відновлення наведено на рис. 2, в. Простежуємо, що на поверхні відпалених сплавів формуються глобули різної дисперсності, модифіковані голкоподібними включеннями з підвищеним вмістом RE (табл. 2).

Унаслідок електрохімічних реакцій на поверхні наноструктурованого АМС, легованого гадолінієм, зростає його вміст. Підвищений вміст Gd на поверхні сплаву Fe₈₂Nb₂B₁₄Gd₂ зумовлює активність цього сплаву в електрокаталізі [9].

Отже, на основі досліджень методом циклічної вольтамперометрії визначено електрохімічні параметри АМС Fe₈₂Nb₂B₁₄RE₂ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) у 1 М розчині КОН. З'ясовано, що легування рідкісноземельним металом базового сплаву Fe₈₄Nb₂B₁₄ й термічний відпал АМС змінює корозійну тривкість нанокристалізованих електродів та активує процеси корозії на межі АМС-електрод/електроліт. Ці процеси приводять до зростання концентрації іонів металів на межі поділу фаз. Методом скануючої електронної мікроскопії досліджено морфологію поверхні досліджуваних АМС та з'ясовано, що відпал у повітряній атмосфері АМС за температур фазових переходів змінює поверхню АМС завдяки ущільненню поверхневих шарів. Ці процеси своєю чергою є причиною зміни кінетичних характеристик.

Як показують результати табл. 1, унаслідок відпалу швидкість окиснення та густина струмів корозії зростає в АМС легованих RE. Тобто одноразове сканування потенціалу $-1,5$ до $1,2$ В спричиняє дифузію іонів металів у розчин через сформовану під час термічної обробки пасиваційну плівку. Багатократне сканування потенціалу АМС-електрода знижує кінетичні параметри окисно-відновних процесів через утворення на поверхні вторинних пасиваційних шарів.

1. *Telford M.* The case for bulk metallic glass // *Mater. Today.* 2004. Vol. 7 Is. 3. P. 36–43. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00124-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00124-5)
2. *Botta W. J., Berger J. E., Kiminami C. S., Roche V., Nogueira R. P., Bolfarini C.* Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys // *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 586. P. S105–S110. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.130>
3. *Wang G., Huang Zh., Xiao P., Zhu X.* Spraying of Fe-based amorphous coating with high corrosion resistance by HVOF // *J. Manuf. Process.* 2016. Vol. 22. P. 34–38. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2016.01.009>
4. *Kovbuz M. O., Boichyshyn L. M., Hertsyk O. M., Pereverzeva T. G., Serkiz P. Ya., Kotur B. Ya.* Influence of polarization of amorphous metallic electrodes on forming surface oxide layers with catalytic properties // *Physics and chemistry of solid state.* 2014. Vol. 15. No. 2. P. 401–405 (in Ukrainian).
5. *Shpak A. P., Maslov V. V., Nosenko V.K.* Resource-saving production technologies of nanocrystalline precision magnetic materials as component of innovation development of power and electric engineering branches of industry of Ukraine // *Science and innovation.* 2005. No. 1(3). P. 92–111 (in Ukrainian).
6. *Hertsyk O., Boichyshyn L., Kovbuz M., Kotur B.* Electrochemical estimation of reactionary ability of superficial layers of amorphous alloys of $\text{Fe}_{84-x}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_x$ // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2013. Vol. 54. P. 383–388 (in Ukrainian).
7. *Nosenko V.K.* Amorphous and nanocrystalline alloys for instrument making and energy efficient technologies // *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2015. No. 4. P. 68–79 (in Ukrainian).
8. *Boichyshyn L. M., Hertsyk O. M., Kovbuz M. O., Pereverzeva T. G., Mudryi S. I., Kotur B. Ya.* Electrochemical synthesis of surface oxide layers on the amorphous metallic alloys Fe-Nb-B-REM // *Physics and chemistry of solid state.* 2014. Vol. 15. No. 4. P. 804–808 (in Ukrainian).
9. *Boichyshyn L., Danyliak M.-O., Kotur B.* Surface structure and catalytic activity of amorphous metallic alloys Fe-Nb-B-RE (RE = Y, Gd, Tb, Dy) in alkaline solution // *Adsorpt. sci. technol.: Special collection – 15th Ukrainian-Polish Symposium.* 2017. Vol. 35 (7, 8). P. 623–629. DOI: <https://doi.org/10.1177/0263617417703757>
10. Methodical instructions for laboratory work on the topic “Kinetics of the electrolytic hydrogen evolution” for students specialties “Technical electrochemistry” and “Chemical technology of rare scattered elements and materials based on them” full-time and part-time study forms / eds. V. M. Artemenko, M. D. Sahnenko, V. V. Shtefan.- Kharkiv: NTU “KhPI”, 2007. 32 p. (in Ukrainian)
11. *Sequeira C. A. C., Santos D. M. F., Brito P. S. D.* Electrocatalytic activity of simple and modified Fe-P electrodeposits for hydrogen evolution from alkaline media // *Energy.* 2011. Vol. 36. P. 847–853. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.030>
12. *Pourbaix M.* Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions // *National Association of Corrosion Engineers.* 1974. 644 p.
13. *Chrobak A., Nosenko V., Haneczok G., Boichyshyn L., Karolus M., Kotur B.* Influence of rare earth elements on crystallization of $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb and Dy) amorphous alloys // *J. Non-Cryst. Solids.* 2011. Vol. 357. P. 4–9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.10.009>

**KINETICS OF THE OXIDATION-REDUCTION REACTIONS OF THE
 $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) AMA-ELECTRODES IN ALKALINE
MEDIUM****L. Boichyshyn*, M.-O. Danyliak, V. Andrusyk***Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: lboichyshyn@yahoo.com*

By cyclic voltammetry method it was investigated electrochemical parameters of the $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous metallic alloys (AMA) in the KOH 1 M aqueous solution. The investigated amorphous metallic ribbons were synthesized by melt spinning technique in helium atmosphere onto a copper wheel with a circumferential speed of about 30 m/s. The influence of the alloying rare earth element (RE) and heat treatment on surface characteristics $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ amorphous alloys was established. A sample $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ was used as reference alloy.

Due to the thermal treatment of the AMA corrosion resistance decrease, since the nanocrystallization of the alloys activates corrosion processes at the boundary of the AMA-electrode/electrolyte. The most corrosive activity demonstrated both the initial and annealed alloy $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ in alkaline environment, evidence is an increased corrosion currents and lower values of corrosion potentials. Among the annealed investigated samples, the highest corrosion resistance in 1 M aqueous potassium hydroxide solution showed a $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ alloy. By scanning electron microscopy (SEM) method have been investigated morphology of the amorphous alloys surface. The thermal treatment of the amorphous ribbons at phase transition temperatures during one hour in air atmosphere changed morphology of the surface and elements composition of the $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous alloys. As well as the electrochemical reactions on the surface of the nanostructured alloys in alkaline environment, the elements content of the alloy changed, in particular, for the nanostructured $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ alloy the content of gadolinium increased, which caused the electrocatalytic activity of this AMA in the electrocatalysis (in hydrogen evolution reactions).

Keywords: Amorphous metallic alloys, rare earth metals, thermal annealing, corrosion.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2017
Прийнята до друку 11.04.2018