

УДК 690.193

## КОРОЗИЙНА ТРИВКІСТЬ СТРІЧКОВИХ ТА ОБ'ЄМНИХ АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА

Л. М. БОЙЧИШИН<sup>1</sup>, Ю. О. КУЛИК<sup>1</sup>, О. М. ГЕРЦИК<sup>1</sup>, Б. Я. КОТУР<sup>1</sup>,  
О. Ю. РУДЕНКО<sup>2</sup>, М. С. НІЗАМЕЄВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет ім. Івана Франка;

<sup>2</sup> Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ

Досліджено структурні та корозійні особливості об'ємних і стрічкових складнолегованих сплавів на основі заліза марок НВРС-2 та NHRP-1. За результатами енергодисперсійного рентгенівського аналізу уточнено їх склад та встановлено, що сплав НВРС-2 легований фосфором. Дифрактометричним методом виявлено, що зразки стрічкових сплавів мають аморфну структуру, а об'ємні – аморфно-кристалічну з розмірами нанокристалів у аморфній матриці 50 нм і володіють вищою корозійною тривкістю у 3% розчині NaCl.

**Ключові слова:** аморфний сплав, об'ємний і стрічковий зразки, корозійна тривкість.

Ґрунтуючись на результатах вивчення характеристик низки раніше невідомих сплавів на основі інтерметалічних систем, створили об'ємні аморфні сплави нового покоління, а отже, нові масивні наноструктурні матеріали з поліпшеними властивостями [1–3]. Особливо привертають увагу об'ємні аморфні сплави, одержані за високих швидкостей охолодження розплаву (10...100 К/с). Об'ємні зразки з цих сплавів на основі алюмінію та заліза завтовшки 1...3 мм високоміцні (~2500 МПа), межа їх пружності 2,0...2,5%, що властиво полімерним матеріалам [4–6].

Раціональним їх легуванням з подальшою контрольованою термічною модифікацією можна отримати масивні матеріали різного призначення, зокрема, для сенсорної, авіакосмічної, медичної та інших галузей техніки. Вони володіють підвищеними пружними, демпферними та противтомними характеристиками, сумісні з живими тканинами, що важливо для застосування в медицині, а також створення наноелектронних пристроїв, магнетофільтрів очищення стічних вод тощо. Нижче досліджено зв'язок їх структурованості та хімічної активності.

**Матеріали і методика експерименту.** Вивчали об'ємні аморфні металеві сплави на основі заліза у вигляді брусків шириною 1 см та товщиною 3 мм, а для порівняння – стрічки товщиною 40 μm та шириною 2 мм. Бруски одержували методом розливання розплаву під тиском у мідний кокіль, а стрічки – спінінгуванням на охолоджену підкладку. Стрічкові та об'ємні сплави отримали в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

Структурний стан і об'ємних, і стрічкових сплавів досліджували за допомогою рентгеноструктурного аналізу, використовуючи порошковий дифрактометр ДРОН-3.0 (CoK<sub>α</sub>-випромінювання). Дифрактограми знімали автоматично з кроком сканування 0,02°. Для розрахунку параметрів комірок сполук, фазового аналізу та уточнення структури інтерметалічних сполук використовували пакет програми FULLPROF [7].

Контактна особа: Л. М. БОЙЧИШИН, e-mail: lboichyshyn@yahoo.com

Тестували електроди у водних розчинах 3%-го NaCl, використовуючи три-електродну систему, в якій робочий електрод – пластина з випробувального аморфного матеріалу площею 0,15 cm<sup>2</sup>, електрод порівняння – хлоридсрібний, а допоміжний – платиновий площею 5,4 cm<sup>2</sup>. Приладом Potentiostat type EP 20A контролювали встановлення стаціонарного значення потенціалу поверхні за розміщеного зовнішнього електричного кола в термостатованій комірці при 293±1 К. Вольтамперометричні дослідження здійснювали в потенціодинамічному режимі. Вольтамперні криві знімали від стаціонарного значення потенціалу поверхні у водних розчинах зі швидкістю його розгортки 50 mV/s у діапазоні від -1,0 до +1,5 V. Морфологію створених оксидних шарів вивчали методом сканівної електронної мікроскопії. Мікрофотографії поверхні стрічки аморфного сплаву одержували за допомогою електронного мікроскопа PEMMA-102-02.

**Результати та їх обговорення.** Досліджували складнолеговані сплави на основі заліза марок НВРС-2 та NHRP-1, поверхня яких за даними енергодисперсійного рентгенівського аналізу дещо відрізнялася від кількісного складу шихти. Склад поверхневих шарів товщиною біля 100 Å залежить від технології синтезу стрічкових (R – Ribbon) чи об’ємних (B – Bulk) зразків (табл. 1). Слід зазначити, що склад поверхні стрічкового і об’ємного зразків різний [8].

**Таблиця 1. Елементний склад (at.%) сплавів різної форми за результатами енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу**

Сплав	Форма	Елемент, at.%								
		Fe	Mo	Cr	P	Ni	V	Al	Si	(C+B)
НВРС-2	R	70,43	5,71	9,63	8,50				1,23	4,44
	B	64,59	6,06	10,47	9,70				1,01	8,18
NHRP-1	R	54,42	3,06	7,87	–	22,00	0,82	1,55	3,00	7,09
	B	59,90	2,88	7,50	–	20,18	0,58	3,37	2,88	9,71

Очевидно, різний елементний склад поверхні різноманітних форм зразків з однаковим вмістом вихідної шихти зумовлений швидкістю дифузії окремих компонентів та термодинамічною ймовірністю формування первинних впорядкованих структур. За переходу від стрічкових до об’ємних зразків змінюється насамперед структура аморфних сплавів [9–12] внаслідок неоднакового температурного режиму тверднення розплаву металеві композиції. Під час отримання стрічкових матеріалів розплав охолоджується у 10<sup>3</sup>–10<sup>4</sup> разів швидше проти об’ємних. Під час тверднення масивних зразків створюються оптимальні умови нанокристалізації.

Дифрактограма стрічкового зразка НВРС-2 зображена на рис. 1а. Головний максимум кривої інтенсивності подано у вигляді суперпозиції відбиття (110) фази α-Fe та дифузного максимуму залишкової аморфної фази. Профіль відбиттів описували функцією Лоренца. Об’ємну частку кристалічної фази визначали за відношенням інтегральної інтенсивності максимуму (110) до повної інтегральної інтенсивності розсіяння:  $X_c = \frac{I_{(110)}}{I_0}$ .

Отже, максимум розсіяння від аморфної фази зміщений у бік більших кутів, що вказує на зменшення середніх міжатомних відстаней, порівняно з кристалічною фазою. Очевидно, внаслідок виділення частинок α-Fe аморфна фаза збагачується атомами бору, через що зменшуються міжатомні відстані. Міжатомна відстань у кристалічній α-фазі Fe дещо збільшена, ніж чистого Fe (0,249 nm), через

розчинення атомів легувальних елементів в ОЦК-гратці. Середній розмір частинок  $\alpha$ -Fe досягає  $\sim 50$  nm.

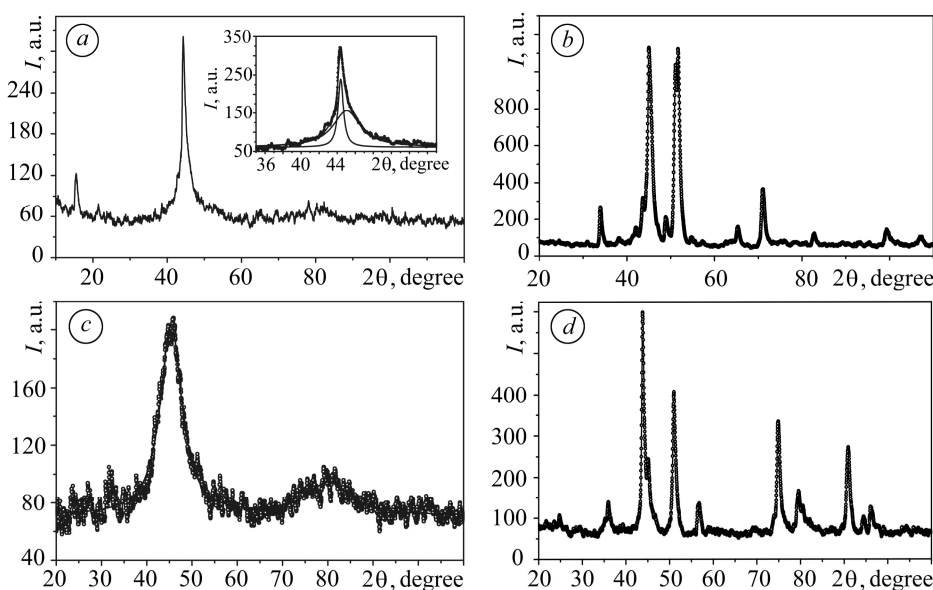


Рис. 1. Дифрактограма стрічкового (a, c) та об'ємного (b, d) зразків HBPC-2 (a, b) і NHRP-1 (c, d); вставка – профіль головного максимуму.

Fig. 1. X-Ray patterns of the ribbon (a, c) and bulk (b, d) samples HBPC-2 (a, b) and NHRP-1 (c, d); insert – profile main peak.

Згідно з результатами рентгенівської дифрактометрії, об'ємний зразок HBPC-2 кристалічний. На дифрактограмі (рис. 1b) присутні дифракційні лінії відбиття від двох фаз. Найінтенсивніші з них належать фазі на основі кубічного бориду заліза  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$  (ГЦК, просторова група  $Fm\bar{3}m$ ). Друга серія слабких відбиттів належить твердому розчину на основі  $\alpha$ -Fe з параметром комірки  $a = 0,28693 \pm 0,00078$  nm. Крім того, на дифрактограмі присутнє відбиття  $2\theta = 43,50^\circ$ , що відповідає площині (111)  $\gamma$ -Fe. На дифрактограмі стрічкового зразка NHRP-1 (рис. 1c) є дифузні максимуми, що свідчить про аморфну структуру. Кутове положення головного максимуму кривої інтенсивності ( $2\theta = 45,28^\circ$ ) відповідає середній міжатомній відстані  $R_1 = 0,246$  nm. Розмір нанокристалів  $L$  пропорційний розміру когерентного розсіювання і становить 1,7 nm, що є типовим для цих сплавів.

Об'ємний зразок NHRP-1 також кристалічний. На дифрактограмі (рис. 1d) присутні дві серії ліній. Найінтенсивніші належать фазі на основі  $\gamma$ -Fe (ГЦК-гратка, просторова група  $Fm\bar{3}m$ ). Менш інтенсивні – метастабільному бориду  $\text{Fe}_3\text{B}$ , який формується в аморфних сплавах з підвищеним вмістом бору. Кристалічна структура цього бориду однозначно не встановлена. Відомо, що за переходу до рівноважного стану він розпадається з утворенням суміші Fe+стабільний борид  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Отже, зразки стрічкових сплавів мають аморфну структуру, а об'ємні – аморфно-кристалічну зі збільшеним вмістом P та B в обох сплавах (табл. 1). Через відмінність структурного стану елементи неоднаково розподілені по поверхні стрічкового та об'ємного зразків, що впливає на щільність окисно-гідридних шарів та мікрорельєф сплавів (рис. 2), які формуються під час синтезу у повітрі.

Зразок NHRP-1 (рис. 2c) візуально має однорідніші покриття, ніж об'ємний HBPC-2. Імовірно, це пов'язано з додатковим вмістом алюмінію, який легко окислюється [9, 10], концентрується в поверхневих шарах, ущільнюючи їх. На основі хронопотенціометричних кривих електродів із об'ємних та стрічкових

аморфних сплавів НВРС-2 та NHRP-1, знятих у 3% розчині NaCl при 291...303 К, визначили початкові ( $E_1$ ), після 400 s контакту з агресивним середовищем ( $E_{400}$ ) та кінцеві ( $E_2$ ) вільні потенціали (табл. 2). Порівнюючи параметри стрічкових сплавів, можна зробити висновок, що фосфор у сплаві НВРС-2 призводить до зсуву вільних потенціалів в анодний бік, що вказує на те, що його поверхня термодинамічно окиснюється важче. Тобто фосфор підвищує хімічний опір поверхні сплаву за всіх трьох температур розчину – від початкового контакту електрода із агресивним середовищем до досягнення рівноважного стану. Швидкість стабілізації поверхневих окисно-відновних процесів ( $W$ , V/s) для сплаву НВРС-2 з підвищенням температури знижується. Захисні оксиди фосфору як на стрічковому, так і об'ємному НВРС-2 електродах утворюються досить швидко і вільний потенціал поверхні набуває сталих значень. Поверхня об'ємного зразка покривається щільнішими оксидними шарами вже під час синтезу сплаву (рис. 2а, b), на що вказують додатні значення вільних потенціалів (табл. 2). Вільний потенціал поверхні і стрічкового, і об'ємного електродів NHRP-1 зсунутий у катодний бік. Отже, поверхня електродів НВРС-2 корозійно тривкіша в 3% розчині NaCl, ніж NHRP-1 електродів.

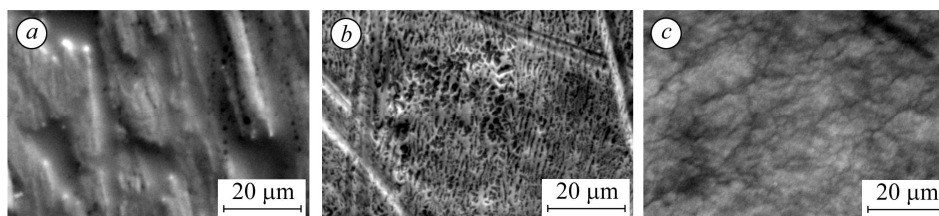


Рис. 2. СЕМ зображення поверхні стрічкового зразка (а), а також об'ємних НВРС-2 (b) та NHRP-1 (c).

Fig. 2. SEM images of the surface ribbon (a) and bulk samples HBPC-2 (b) and NHRP-1 (c).

**Таблиця 2. Хронопотенціометричні характеристики об'ємних та стрічкових аморфних сплавів на основі заліза за різної температури 3%-го розчину NaCl**

Сплав	$T$ , °C	$E_1$ , V	$E_{400}$ , V	$E_2$ , V	$W$ , V/s
НВРС-2					
Стрічковий	291	-0,38	-0,33	-0,33	$1,3 \cdot 10^{-4}$
	298	-0,25	-0,34	-0,34	$2,3 \cdot 10^{-4}$
	303	-0,29	-0,27	-0,27	$0,5 \cdot 10^{-4}$
Об'ємний	291	+0,05	+0,05	+0,04	$1,5 \cdot 10^{-5}$
	298	-0,06	-0,12	-0,13	$1,4 \cdot 10^{-4}$
	303	-0,15	-0,13	-0,14	$5,0 \cdot 10^{-5}$
NHRP-1					
Стрічковий	291	-0,41	-0,50	-0,50	$2,8 \cdot 10^{-4}$
	298	-0,49	-0,73	-0,75	$6,2 \cdot 10^{-4}$
	303	-0,24	-0,87	-0,87	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Об'ємний	291	-0,06	-0,15	-0,18	$2,3 \cdot 10^{-4}$
	298	-0,04	-0,01	-0,02	$5,5 \cdot 10^{-5}$
	303	-0,02	-0,04	-0,04	$5,5 \cdot 10^{-5}$

І об'ємні, і стрічкові сплави NHRP-1 та НВРС-2 досліджували методом циклічної вольтамперометрії за 10-разового сканування потенціалу (1000 s) у межах  $-1,0 \dots +1,5$  V. Об'ємні сплави корозійнотривкіші проти стрічкових, на що вказу-

ють більші анодні значення потенціалів корозії та на порядок менша густина струму корозії (табл. 3). Слід зазначити, що їх потенціали корозії в агресивному середовищі з температурою 291 К внаслідок сканування потенціалу 1000 с зсуваються в катодний бік і їх значення коливаються біля  $-0,5$  V, що свідчить про активацію електродних реакцій. Густина струмів корозії зростає внаслідок дифузії іонів металів у розчин. З підвищенням температури агресивного середовища до 303 К значення  $E_{\text{согг}}$  стабілізуються, що зумовлено гальмуванням поверхневих процесів в обох об'ємних зразках зі збільшенням часу електрохімічної реакції до 1000 с через ущільнення пасивувальних плівок.

**Таблиця 3. Густина струму ( $i_{\text{согг}}$ , mA/cm<sup>2</sup>) та потенціал корозії ( $E_{\text{согг}}$ , V) сплавів за різної температури 3%-го розчину NaCl**

Номер циклу	$E_{\text{согг}}$	$i_{\text{согг}} \cdot 10^4$	$E_{\text{согг}}$	$i_{\text{согг}} \cdot 10^3$	$E_{\text{согг}}$	$i_{\text{согг}} \cdot 10^4$	$E_{\text{согг}}$	$i_{\text{согг}} \cdot 10^3$
	НВРС-2				NHRP-1			
	об'ємний		стрічковий		об'ємний		стрічковий	
<b>291 К</b>								
1	-0,43	0,52	-0,43	1,0	-0,26	7,8	-0,68	6,7
10	-0,51	4,6	-0,55	3,4	-0,50	5,5	-0,66	10,0
<b>298 К</b>								
1	-0,20	1,4	-0,53	0,5	-0,46	1,2	-0,67	4,7
10	-0,48	5,2	-0,55	1,0	-0,44	2,7	0,67	5,3
<b>303 К</b>								
1	-0,46	2,7	-0,45	0,2	-0,37	3,9	-0,63	0,3
10	-0,46	4,3	-0,45	3,8	-0,34	6,9	-0,64	1,7

Отже, внаслідок циклічної поляризації змінюється природа поверхневих захисних шарів електродів. Слід зауважити, що після зовнішнього накладання на них потенціалу та з підвищенням температури розчину корозія зразків сповільнюється. Складнолегований стрічковий сплав NHRP-1 менш корозійотривкий в 3% розчині NaCl, про що свідчать потенціали корозії, значення яких досягають  $-0,63 \dots -0,68$  V.

### ВИСНОВКИ

За результатами енергодисперсійного аналізу встановлено, що склад стрічкових та об'ємних сплавів марок НВРС-2 та NHRP-1 відрізняється: об'ємний НВРС-2 містить (at.%)  $\text{Fe}_{54,6}\text{Mo}_{6,1}\text{Cr}_{10,5}\text{P}_{9,7}\text{Si}_{1,0}(\text{C+B})_{8,2}$ , стрічковий НВРС-2 –  $\text{Fe}_{70,4}\text{Mo}_{5,7}\text{Cr}_{9,6}\text{P}_{8,5}\text{Si}_{1,3}(\text{C+B})_{4,4}$ , об'ємний NHRP-1 –  $\text{Fe}_{52,9}\text{Ni}_{20,2}\text{Mo}_{2,9}\text{Cr}_{7,5}\text{V}_{0,6}\text{Al}_{3,4}\text{Si}_{2,9}(\text{C+B})_{9,7}$ , стрічковий NHRP-1 –  $\text{Fe}_{54,4}\text{Ni}_{22,2}\text{Mo}_{3,1}\text{Cr}_{7,9}\text{V}_{0,9}\text{Al}_{1,6}\text{Si}_{3,0}(\text{C+B})_{7,1}$ . Поверхня стрічкових сплавів покрита тонкими однорідними пасивувальними плівками, які сформувалися під час їх синтезу. Поверхня об'ємного сплаву НВРС-2, легovanого фосфором, вкрита розвинутими дефектними шарами. Дифрактометричним методом встановлено, що синтезовані зразки стрічкових сплавів мають аморфну структуру, а об'ємні – аморфно-кристалічну з розмірами нанокристалів в аморфній матриці 50 nm.

Хронопотенціометрично виявлено, що з підвищенням температури агресивного середовища швидкість встановлення стабільного значення потенціалу електродів зменшується. Об'ємні зразки електродів набувають додатніших значень і початкових потенціалів, які лежать в межах  $+0,05 \dots +0,06$  V, так і стабільних, які становлять від  $+0,04$  до  $-0,18$  V. Значно активніші в 3% розчині NaCl стрічкові сплави, стабільні значення потенціалів яких  $-0,27 \dots -0,87$  V. Внаслідок циклічної

поляризації електродів потенціал корозії зміщується в катодний бік, однак, найлегше окиснюється стрічковий сплав NHRP-1, значення потенціалу  $E_{\text{кор}}$  коливаються від  $-0,63$  до  $-0,68$  V.

*РЕЗЮМЕ.* Исследованы структурные и коррозионные особенности объемных и ленточных сложнолегированных сплавов на основании железа марок HBPC-2 и NHRP-1. По результатам энергодисперсионного рентгеновского анализа уточнен их состав и установлено, что сплав HBPC-2 легирован фосфором. Дифрактометрическим методом выявлено, что образцы ленточных сплавов имеют аморфную структуру, а объемные – аморфно-кристаллическую с размером нанокристаллов в аморфной матрице 50 нм и владеют высшей коррозионной прочностью в 3% растворе NaCl.

*SUMMARY.* The structural and corrosion characteristics of bulk and ribbon HBPC-2 and NHRP-1 complex doped with iron-based alloys were studied. The composition of alloys was refined on the basis of the results of X-ray energy dispersive analysis. It was determined that HBPC-2 alloy was doped with phosphorus. Results of diffraction analysis showed that the ribbon samples of alloys had an amorphous structure, while bulk samples – amorphous-crystal-line matrix with the size of nanocrystals of 50 nm. Bulk samples have higher corrosion resistance in 3% NaCl solution.

1. Inoue A. Bulk amorphous alloys – practical characteristics and application // Mater. Sci. Foundations. – 1999. – **6**. – P. 139–147.
2. Development and applications of Fe- and Co-based bulk glassy alloys and their prospects / A. Inoue, F. Kong, Q. Man, B. L. Shen, R.-W. Li, and F. Al-Marzouki // J. Alloy. Compd. – 2014. – **615**. – P. S2–S8.
3. Inoue A., Wada T., and Louzguine-Luzgin D. V. Improved mechanical properties of bulk glassy alloys containing spherical pores // Mat. Sci. Eng. A. – 2007. – **471**, № 1–2. – P. 144–150.
4. Prominent Fe-based bulk amorphous steel alloy with large supercooled liquid region and superior corrosion resistance / P. H. Tsai, A. C. Xiao, J. B. Li, J. S. C. Jang, J. P. Chu, and J. C. Huang // J. Alloy. Compd. – 2014. – 586. – P. 94–98.
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, and E. Fleury // Mat. Sci. Eng. – 2007. – 449–451. – P. 517–520.
6. Kawashima A., Habazaki H., and Hashimoto K. Highly corrosion-resistant Ni-based bulk amorphous alloys // Mat. Sci. Eng. A. – 2001. – **304–306**. – P. 753–757.
7. Rodrigues-Carvajal J. An introduction to the program FullProf 2000. – Laboratoire Leon Brillouin, 2001. – 140 p.
8. Corrosion-electrochemical properties of Fe–Nb–B amorphous alloys doped with dysprosium or terbium / L. M. Boichyshyn, O. M. Hertsyk, M. O. Kovbuz, B. Ya. Kotur, and V. K. Nosenko // Mat. Sci. – 2015. – **50**, № 5. – P. 653–658.
9. Duman N., Akdeniz M. V., and Mekhrabov A. O. Magnetic monitoring approach to nanocrystallization kinetics in Fe-based bulk amorphous alloy // Intermetallics. – 2013. – **43**. – P. 152–161.
10. Ahmadi S., Shahverdi H. R., and Saremi S. S. Nanocrystallization of  $\alpha$ -Fe crystals in  $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Nb}_3$  bulk amorphous alloy // J. Mater. Sci. Technol. – 2011. – **27**, № 6. – P.497–502.
11. Qiang L. Compaction of bulk amorphous  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  alloys // Mat. Sci. Eng. A. – 2007. – **471**, № 1–2. – P. 75–81.
12. Synthesis and characterization of a multicomponent Fe-based bulk amorphous alloy / M. Iqbal, J. I. Akhter, H. F. Zhang, and Z. Q. Hu // J. Non-Cryst. Solids. – 2008. – **354**, № 52–54. – P. 5363–5367.

Одержано 08.09.2015