

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОТРІЙНИХ АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА ТА КОБАЛЬТУ В ЛУЖНИХ РОЗЧИНАХ

Л. М. БОЙЧИШИН¹, О. М. ГЕРЦИК¹, М. М. ЛОПАЧАК¹,
М. О. КОВБУЗ¹, Т. Г. ГУЛА¹, Н. Л. ПАНДЯК²

¹ Львівський національний університет ім. Івана Франка;

² Національний лісотехнічний університет України, Львів

Досліджено електрохімічну поведінку аморфних металевих сплавів (АМС) на основі Fe та Co: Fe₈₀Si₆B₁₄, Co₇₂Si₁₈B₁₀ та Fe₈₄Nb₂B₁₄ у лужних розчинах різної концентрації. Оксидний захисний шар Fe₈₀Si₆B₁₄-електрода порівняно з Co₇₂Si₁₈B₁₀ має нижчий протикорозійний захист. Кластери ніобію у сплаві Fe₈₄Nb₂B₁₄ є реакційно здатними, що викликає швидку початкову взаємодію електрода з 1 М водним розчином КОН, яка сповільнюється за тривалого контакту з йонами електроліту. Сплавам Fe₈₀Si₆B₁₄ та Fe₈₄Nb₂B₁₄ властива схожа електрохімічна поведінка у 1 та 5 М водних розчинах КОН за циклічної поляризації зразків у агресивному середовищі. Електрохімічні властивості АМС-електродів внаслідок 5-кратного сканування потенціалу залежать від концентрації електроліту.

Ключові слова: аморфні сплави, електрохімічні властивості, циклічна поляризація, лужні розчини, коефіцієнти Тафеля.

Вступ. Пошук зв'язку між структурою та фізико-хімічними властивостями аморфних металевих сплавів (АМС) на основі характеристик індивідуальних атомів їх складових є одним із перспективних напрямків дослідження металевих композицій [1]. Одним із відомих способів досягнення цілеспрямованої модифікації АМС є фазові перетворення [2]. Починаючи з періоду надшвидкого охолодження розплаву (НШОР), виникають нерівноважні структуровані фази, яким характерна низка унікальних властивостей.

Однак прогнозування властивостей АМС ускладнене технологією їх одержання, гетерофазним станом після затвердіння та формою виробу (стрічка, об'єм, плівка) [3]. Корозійні процеси відбуваються на межі поділу поверхня металу–агресивне середовище. Таким чином, активність корозії визначають склад і будова поверхневих шарів АМС, які мають інші властивості, ніж об'єм сплаву [4]. Мета роботи – дослідити електрохімічні характеристики аморфних сплавів на основі Fe та Co у лужних розчинах.

Експериментальна частина. Аморфні та наноструктуровані сплави на основі Fe, Co: Fe₈₀Si₆B₁₄, Co₇₂Si₁₈B₁₀ та Fe₈₄Nb₂B₁₄, отримані за технологією НШОР на мідному барабані зі швидкістю охолодження розплаву 10⁶ K/s у атмосфері гелію. Стрічки АМС товщиною (20...25)·10⁻⁶ m і шириною 3·10⁻³ m виготовлені в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України [5]. Для електрохімічних досліджень зі стрічки АМС виготовили електроди з однаковою геометричною площею 1 cm². У стрічках АМС розрізняють контактну поверхню, яка безпосередньо контактує з охолоджувальним елементом, і зовнішню. Обидві поверхні різні як за хімічним елементним складом, так і за рівнем структурованості [6, 7].

Зовнішня поверхня стрічки зазвичай дещо більше впорядкована, тобто встигає формуватися під час охолодження ширша сфера ближнього порядку [8].

Хронопотенціометричні та вольтамперометричні дослідження здійснювали з використанням приладу Jaissle Potentiostat-Galvanostat IMP 88PC-R. Електрод порівняння – насичений хлоридсрібний, робочий електрод – зразок АМС, допоміжний – платинова пластинка (2 см²).

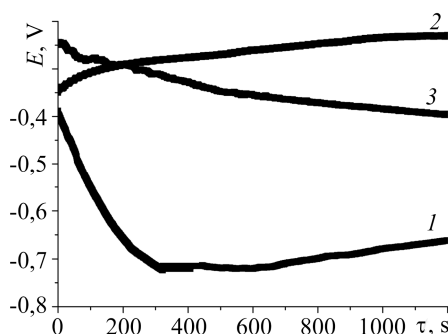
Результати та їх обговорення. Тестували електрохімічну активність поверхні зразків потрійних сплавів Fe₈₀Si₆B₁₄, Co₇₂Si₁₈B₁₀ та Fe₈₄Nb₂B₁₄ хронопотенціометрично у 1 М розчині КОН.

Майже всі електродні процеси відбуваються на межі метал (оксид)–розчин електроліту. Молекули води та присутні в електроліті йони, взаємодіючи з поверхнею електрода, утворюють хемосорбційні зв'язки з поверхневими атомами металу, тобто формують поверхневі кластери. На Fe-катоді адсорбовані молекули води дисоціюють з утворенням адсорбованих H_{ads} і OH_{ads} частинок [9]. Від природи поверхневих атомів, їх здатності до кластеризації залежить заряд поверхні АМС-електрода. Під час хемосорбції частинок електроліту зв'язок центрального атома з атомами ближнього порядку знижується, але посилюється зв'язок з донорними частинками.

Залежність $E = f(\tau)$ за самочинної взаємодії сплавів (рис. 1) із реакційним середовищем ілюструє початкові (до 400 с) стадії перетворення поверхонь АМС-електродів у контакті з електролітом, які сформувалися ще на стадії швидкісного охолодження розплаву.

Рис. 1. Хронопотенціограми аморфних сплавів Fe₈₀Si₆B₁₄ (1), Co₇₂Si₁₈B₁₀ (2) та Fe₈₄Nb₂B₁₄ (3) у 1 М водному розчині КОН, $T = 293 \pm 2$ К.

Fig. 1. Chronopotentiograms of the amorphous Fe₈₀Si₆B₁₄ (1), Co₇₂Si₁₈B₁₀ (2) and Fe₈₄Nb₂B₁₄ (3) alloys in 1 M KOH aqueous solution, $T = 293 \pm 2$ K.



Оксидний захисний шар Fe₈₀Si₆B₁₄-електрода порівняно з Co₇₂Si₁₈B₁₀ проявляє нижчий протикорозійний захист. Значення кінцевого потенціалу (E_f) Fe₈₀Si₆B₁₄-електрода $-0,66$ V, а Co₇₂Si₁₈B₁₀ $-0,23$ V, що пояснюється щільним захисним кластерним покривом його поверхні. За тривалішого контакту поверхня поступово перезаряджається, посилюється зв'язок з приелектродними йонами, захисний покрив ущільнюється. За ступеня Co²⁺ стійкими є координаційні числа 6 і 4. На відміну від Fe²⁺ тетраедричні комплекси Co²⁺ різноманітні, що пояснюється тривкістю електронної конфігурації ($\pi\alpha^{\text{antibond.}}$)⁴($\sigma\alpha^{\text{antibond.}}$)³. На поверхні електрода Co(OH)₂ може, очевидно, формувати шароподібні полімерні кристали типу АВ₆ або АВ₃, нерозчинні у воді, які створюють додатковий захист. Кластери ніобію у сплаві Fe₈₄Nb₂B₁₄ є реакційно здатними, що спричиняє швидку початкову взаємодію електрода з 1 М водним розчином КОН, яка сповільнюється за тривалого контакту з йонами електроліту: на поверхні електрода формуються захисні шари. Ніобій, як 4d елемент, утворює кластерні групи Nb₆O₁₂ або з атомами заліза Fe[NbO₃]₂ змішані оксиди Nb, які у воді і кислотах майже нерозчинні.

Таким чином, можна передбачити, що і за зовнішнього сканування потенціалу виявлена закономірність хімічного опору сплавів на основі Fe і Co зберігатиметься. Вольтамперограми (рис. 2a, b) описують активні окисно-відновні поверхневі процеси у 1 М водному розчині КОН у межах сканування потенціалу –

1,3...-0,5 V. Електрохімічно синтезовані поверхневі оксиди (Fe_2O_3 , $\text{FeOH}^{2+}_{\text{ads}}$, FeOOH тощо) сприяють пасивації поверхні, яка для катода $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ проявляється від -0,5 до +0,5 V приблизно на нульовому рівні $\log i$. При 0,5...1 V захисні шари руйнуються і відбувається миттєвий приріст густини струму ($i = 1 \dots 1,5 \text{ mA/cm}^2$). За подальшого підвищення потенціалу спостерігаємо гальмування розчинення поверхні. Внаслідок збільшення концентрації КОН до 5 М форма вольтамперограм практично не змінюється, але пасивна ділянка скорочується і проявляється у межах -0,2...+0,5 V. Помітне частотне коливання струму під час першого циклу сканування потенціалу поверхні сплаву свідчить про гальмування послідовності окисно-відновних рівноважних реакцій. Тобто завдяки моношару оксидів на поверхні гальмуються відповідні реакції, які реєструються окремо (рис. 2a, b). Внаслідок цього виникають струмові шуми, що особливо помітно для $\text{Co}_{72}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$ -електрода, поляризованого у 1 М водному розчині КОН (рис. 2a, b). У 5 М розчині КОН (рис. 2c, d) потенціали корозії зменшуються, а подальші процеси при -0,53 V і -0,42 V повністю гальмуються (див. таблицю, рис. 2).

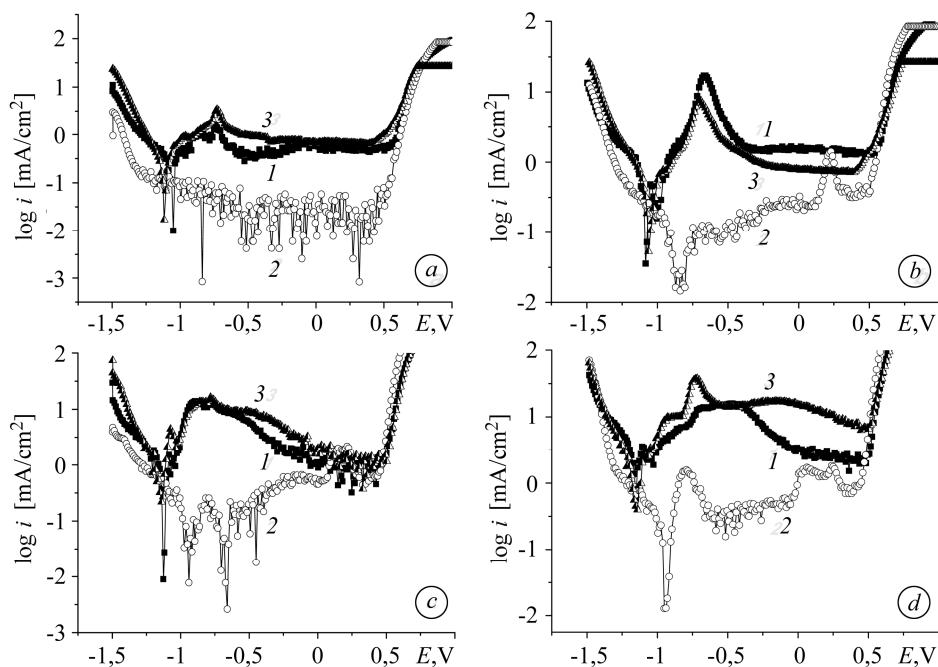


Рис. 2. Вольтамперограми розчинення електродів $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ (1), $\text{Co}_{72}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$ (2) та $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (3) у 1 М (a, b) та 5 М (c, d) водному розчині КОН за першого (a, c) та п'ятого (b, d) циклів сканування потенціалу у межах -1,5...+1 V, $T = 293 \pm 2$ К.

Fig. 2. Voltamperograms of dissolution of $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ (1), $\text{Co}_{72}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$ (2) and $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (3) electrodes in 1 М (a, b) and 5 М (c, d) КОН aqueous solution of the first (a, c) and the fifth (b, d) scanning cycles in the potential range -1.5...+1 V, $T = 293 \pm 2$ K.

Сплавам $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ та $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ властива схожа електрохімічна поведінка у 1 та 5 М водних розчинах КОН. Тобто заміна аморфізувального додатку кремнію на перехідний метал Nb не викликає особливих електрохімічних змін поверхні. Якщо замість заліза використати як основний елемент Co, то в лужних розчинах аморфний сплав $\text{Co}_{72}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$ проявляє більшу корозійну тривкість, про що свідчать нижчі значення густини струму корозії і додатніші значення потенціалів корозії (див. таблицю). З вольтамперометричних кривих із застосуванням рівняння Тафеля, обчислювали відповідні електрохімічні характеристики аморфних сплавів у водних розчинах калій гідроксиду (E_{corr} , i_{corr} , a_{ox} , b_{ox} , a_{red} , b_{red}).

Електрохімічні характеристики АМС

№ циклу	E_{corr} , V	i_{corr} , mA/cm ²	a_{red}	b_{red}	a_{ox}	b_{ox}
			V			
1 М водний розчин КОН						
Fe ₈₀ Si ₆ B ₁₄						
1	-1,05	0,010	-1,15	-0,06	-1,00	0,02
2	-1,07	0,025	-1,15	-0,06	-0,99	0,04
3	-1,08	0,051	-1,15	-0,07	-0,98	0,05
4	-1,07	0,010	-1,14	-0,05	-0,97	0,04
5	-1,08	0,036	-1,15	-0,06	-0,98	0,05
Co ₇₂ Si ₁₈ B ₁₀						
1	-0,83	0,008	-1,04	-0,07	-0,78	0,03
2	-0,48	0,008	-0,60	-0,02	-0,34	0,04
3	-0,88	0,018	-1,04	-0,10	-0,76	0,04
4	-0,72	0,008	-1,06	-0,08	-0,81	0,05
5	-0,83	0,014	-1,06	-0,06	-0,78	0,04
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄						
1	-1,11	0,017	-1,18	-0,04	-1,06	0,04
2	-1,06	0,007	-1,11	-0,02	-0,99	0,04
3	-1,06	0,090	-1,14	-0,06	-0,97	0,07
4	-1,06	0,770	-1,12	-0,06	-0,98	0,08
5	-1,06	0,053	-1,11	-0,05	-0,98	0,07
5 М водний розчин КОН						
Fe ₈₀ Si ₆ B ₁₄						
1	-1,12	0,01	-1,18	-0,03	-1,06	0,03
2	-1,13	0,05	-1,17	-0,03	-1,05	0,05
3	-1,06	0,36	-1,12	-0,06	-1,02	0,12
4	-1,15	0,36	-1,16	-0,07	-1,09	0,06
5	-1,15	0,58	-1,15	-0,10	-1,12	0,08
Co ₇₂ Si ₁₈ B ₁₀						
1	-0,65	0,002	-0,78	-0,05	-0,56	0,03
2	-0,93	0,023	-1,06	-0,09	-0,86	0,04
3	-0,91	0,007	-1,03	-0,06	-0,85	0,03
4	-0,91	0,003	-1,02	-0,05	-0,84	0,03
5	-0,93	0,013	-1,04	-0,06	-0,84	0,05
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄						
1	-1,13	0,22	-1,20	-0,09	-1,09	0,06
2	-1,16	0,09	-1,20	-0,06	-1,12	0,06
3	-1,14	0,58	-1,16	-0,12	-1,13	0,12
4	-1,15	0,20	-1,19	-0,07	-1,12	0,07
5	-1,14	0,39	-1,18	-0,10	-1,11	0,10

Ґрунтуючись на результатах вольтамперометрії, можна дослідити залежності потенціалу корозії від тривалості електрохімічної реакції та циклічного сканування потенціалу у потенціодинамічному режимі (рис. 3).

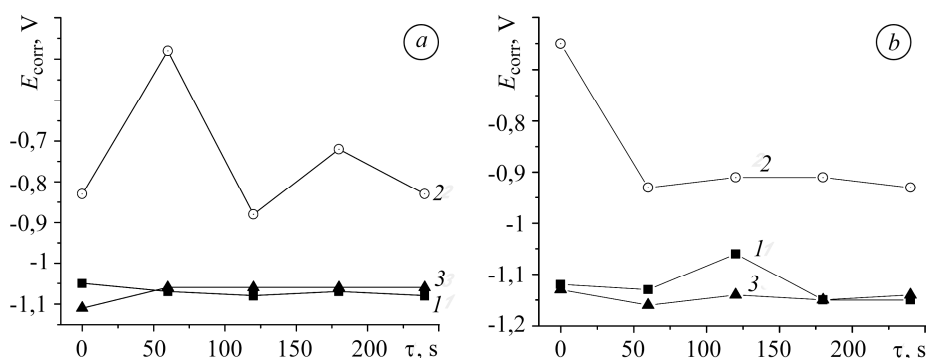


Рис. 3. Залежність потенціалів корозії від тривалості поляризації АМС: $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ (1), $\text{Co}_{72}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$ (2) та $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (3) у 1 М (а) та 5 М (б) водному розчині КОН.

Fig. 3. Dependence of corrosion potentials on amorphous metal alloys (AMA) polarization time: $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ (1), $\text{Co}_{72}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$ (2) and $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (3) in 1 M (a) and 5 M (b) KOH aqueous solution.

Електрохімічні властивості АМС-електродів внаслідок 5-кратного сканування потенціалу залежать від концентрації електроліту. Потенціал поверхні АМС-електрода на основі Со вже через 50 s у 5 М КОН набуває сталого значення $E = -0,93$ V. Стабілізація потенціалів поверхні АМС-електродів на основі Fe у 1 М КОН, відбувається, практично, з першої хвилини контакту з електролітом при $\approx -1,09$ V (рис. 3а), а у 5 М КОН – при $\approx -1,15$ V (рис. 3б). Тобто на залізних електродах у стаціонарній фазі переважають анодні процеси. Поверхня кобальтового електрода захищена від агресивного середовища поверхневими кластерами типу АВ₃. Значення початкового потенціалу знижується від $-0,65$ до $-0,95$ V. Однак упродовж 50 s у 5 М КОН відбувається перезарядка поверхні і перегрупування йонів до стійкого стану АВ₆ захисних шарів (рис. 3б).

Електрохімічні характеристики: $E_{\text{сонт}}$, $i_{\text{сонт}}$ та коефіцієнти рівняння Тафеля a і b , які характеризують швидкість катодних та анодних процесів і формування на поверхні АМС захисних шарів, подані у таблиці. Числові значення коефіцієнта a безпосередньо залежать від хімічної природи електрода і, відповідно, опосередковано від стану його поверхні. Коефіцієнт a у електродів з розвинутою поверхнею, звільненою від оксидних шарів, є нижчим, наприклад, для Pt $a \approx 0,1$ V, а для Pb, який легше окиснюється, $a \approx 1,5$ V [10]. Для АМС $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ та $\text{Co}_{72}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$ коефіцієнт a коливається під час катодної поляризації у межах $-1 \dots -1,2$ V, а анодної $-0,8 \dots -1,3$ V. Необхідно відмітити, що в обох випадках циклічна поляризація АМС-електродів у 1 М водному розчині КОН мало впливає на кінетику поверхневих окисдно-відновних процесів. Кобальтовий АМС-електрод корозійнотривкіший, ніж залізні. Підвищення концентрації лугу до 5 М не змінює виявленої закономірності. Коефіцієнти b анодного процесу для досліджених залізних аморфних сплавів є дещо вищими, ніж катодного. Коефіцієнти b кобальтового сплаву в 1 та 5 М розчинах нижчі від швидкості окисдно-відновних реакцій на поверхнях залізних сплавів, що підтверджує вищу протикорозійну тривкість Со порівняно з Fe.

У праці [10] наведена таблиця констант рівняння Тафеля катодного виділення водню на кристалічних індивідуальних електродних матеріалах з лужних розчинів, де для Fe: $a = -0,76$ V, $b = -0,11$ V; Со: $a = -0,60$ V, $b = -0,14$ V. Середні значення b аморфних катодів у лужних розчинах є помітно нижчими і практично незмінними під час циклічної поляризації у межах $-1,5 \dots +1$ V.

РЕЗЮМЕ. Исследовано электрохимическое поведение аморфных металлических сплавов (АМС) на основе Fe и Со: $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, $\text{Co}_{72}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$ и $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ в щелочных растворах различной концентрации. Оксидный защитный слой $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ -электрода по сравнению

с $\text{Co}_{72}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$ имеет меньшую противокоррозионную защиту. Кластеры ниобия в сплаве $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ являются реакционно способными, что вызывает быстрое начальное взаимодействие электрода с 1 М водным раствором КОН, которое при длительном контакте с ионами электролита замедляется. Сплавам $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ и $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ свойственно схожее электрохимическое поведение в 1 и 5 М водных растворах КОН при циклической поляризации образцов в агрессивной среде. Электрохимические свойства АМС-электродов в результате 5-кратного сканирования потенциала зависят от концентрации электролита.

Ключевые слова: аморфные сплавы, электрохимические свойства, циклическая поляризация, щелочные растворы, коэффициенты Тафеля.

SUMMARY. The electrochemical behavior of amorphous alloys based on Fe and Co: $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, $\text{Co}_{72}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$ and $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ in alkaline solutions of different concentration is investigated. The oxide layer of the $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ -electrode compared to $\text{Co}_{72}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$ has less anti-corrosion protection. Niobium clusters in the $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ alloy are very reactive, which cause a rapid initial interaction of the electrode with the 1 M KOH aqueous solution. Interaction after prolonged contact with the electrolyte ions slows down. The $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ alloys have a similar electrochemical behavior in the 1 M and 5 M KOH aqueous solutions after cyclic polarization in an aggressive environment. The electrochemical properties of amorphous electrodes after five potential scanning cycles depend on the electrolyte concentration.

Keywords: amorphous alloys, electrochemical properties, cyclic polarization, alkaline solutions, Tafel coefficients.

1. *The influence of Ni or Co substitution for Fe on glass forming ability and magnetic properties in the quaternary Fe–Nb–B–Ni and (Fe, Ni, Co)–Nb–B alloy systems* / Man Zhu, Sisi Chen, Lijuan Yao, Yanhong Li, Yan Wang, Zengyun Jian, Fan'ge Chang // *J. Mater. Res.* – 2015. – **30**, № 6. – P. 811–817.
2. *Evolution of physical properties of amorphous Fe–Ni–Nb–B alloys with different Ni/Fe ratio upon thermal treatment* / G. Vlasak, P. Svec, M. Kuzminski, A. Slawska-Waniewska, B. Butvinova, P. Butvin, J. Hosko // *J. Alloy Compd.* – 2011. – **509**, № 1. – P. S64–S68.
3. *Corrosion resistance of iron-based amorphous metal coatings* / J. C. Farmer, J. J. Haslam, S. D. Day, T. Lian and R. Rebak // *Proc. of PVP2006-ICPVT-11 ASME 2006 Pressure Vessels and Piping Division Conference (Vancouver, July 23–27 2006)*. – P. 685–691.
4. *Герцик О. М., Ковбуз М. О., Беднарська Л. М. Аморфізація та елементний склад металевих сплавів як антикорозійні чинники* // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2001. – Спец. вип. № 2. – С. 172–174.
5. *Бойчишин Л. М., Герцик О. М. Аморфні металеві сплави: структура, властивості, методи дослідження: навч. посібник.* – Львів: ЛНУ ім. Ів. Франка, 2016. – 135 с.
6. *Даниляк М.-О. М., Бойчишин Л. М. Особливості геометрії поверхні аморфних металевих сплавів* // *Пр. НТШ. Хім. науки.* – 2018. – ЛІІІ. – С. 132–144.
7. *Вплив складу агресивного середовища на корозійну тривкість багатокомпонентних аморфних сплавів на основі Fe* / М. О. Ковбуз, О. М. Герцик, Т. Г. Переверзєва, С. Є. Шурко, Н. Л. Пандяк, Х. В. Процишин // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2018. – **9**, № 1. – С. 64–73.
8. *Бойчишин Л. М., Герцик О. М., Ковбуз М. О. Морфологія, структура та властивості аморфних сплавів, легованих РЗМ.* – Львів: ЛНУ ім. Ів. Франка, 2019. – 242 с.
9. *Корозійно-електрохімічні властивості аморфних сплавів Fe–Nb–B, легованих диспрозієм або тербієм* / Л. М. Бойчишин, О. М. Герцик, М. О. Ковбуз, Б. Я. Котур, В. К. Носенко // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2014. – **50**, № 5. – С. 29–33.
(*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, V. K. Nosenko // *Materials Science.* – 2015. – **50**, № 5. – P. 653–658.)
10. *Методичні вказівки до лабораторної роботи за темою “Кінетика електролітичного виділення водню” для студентів спеціальностей “Технічна електрохімія” і “Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі” денної та заочної форм навчання* / Уклад. В. М. Артеменко, М. Д. Сахненко, В. В. Штефан. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2007. – 32 с.

Одержано 17.04.2019