

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОΡФНОГО СПЛАВУ $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{14,0}B_{6,0}$ ЗА РІЗНОЇ ПРИРОДИ АГРЕСИВНОГО СЕРЕДОВИЩА

О. М. ГЕРЦИК¹, М. О. КОВБУЗ¹, Т. Г. ГУЛА¹, О. А. ЄЗЕРСЬКА²,
С. А. КОРНІЙ³, Н. Л. ПАНДЯК⁴

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка;

² Fraunhofer Institut Fertigungstechnik Materialforschung, Бремен, Німеччина;

³ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

⁴ Національний лісотехнічний університет України, Львів

Різними електрохімічними методами досліджено вплив природи агресивного середовища на корозійну тривкість стрічкового аморфного металевго сплаву $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{14,0}B_{6,0}$. Визначено електрохімічні характеристики сплаву у 0,5 М водних розчинах NaCl, HCl, KOH та H_2SO_4 при $T = (293 \pm 1)$ К. Показано, що корозійна тривкість аморфного матеріалу суттєво залежить від компонентного складу агресивного середовища. Встановлено формування щільних пасиваційних шарів на поверхні $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{14,0}B_{6,0}$ у лужному розчині.

Ключові слова: аморфні сплави, корозійна тривкість, електрохімічні характеристики, циклічна поляризація, електрохімічна імпедансна спектроскопія.

The influence of the nature of the aggressive environment on the corrosion resistance of the $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{14,0}B_{6,0}$ amorphous metal alloy is investigated by various electrochemical methods. The electrochemical characteristics of the alloy in 0.5 M aqueous solutions of NaCl, HCl, KOH and H_2SO_4 at $T = (293 \pm 1)$ K are determined. It is shown that the corrosion resistance of amorphous material significantly depends on the component composition of the aggressive medium. The formation of dense passivation layers on the surface of $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{14,0}B_{6,0}$ in alkaline solution is established.

Keywords: amorphous alloys, corrosion resistance, electrochemical characteristics, cyclic polarization, electrochemical impedance spectroscopy.

Вступ. Корозійна тривкість аморфних металевих сплавів (АМС) суттєво залежить від їх елементного складу [1–10]. Також необхідно оцінити їх корозійну тривкість у агресивних середовищах різної природи. Відомо [2], що швидкість корозії залізних сплавів у розчинах залежить від електропровідності, концентрації розчину, доступу кисню, природи аніонів та катіонів. Вплив останніх на корозійну тривкість металевих матеріалів проявляється в утворенні розчинних або нерозчинних продуктів корозії, які здатні формувати на поверхні таких сплавів захисні шари. В розчинах лугів утворюються нерозчинні оксиди і гідроксиди заліза, які мають хороше зчеплення з поверхнею металу і захищають її від корозії [5, 9]. Тоді як в кислотах, таких як хлоридна, неконцентрована сульфатна, фосфатна, ацетатна, корозійний процес відбувається з утворенням розчинних продуктів корозії, які, очевидно, не захищають метал від подальшого розчинення [2, 10]. Тому важливим є визначення електрохімічних характеристик аморфних сплавів на основі Fe у агресивних середовищах різної природи.

Експериментальна частина. Стрічку АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ завтовшки $20 \cdot 10^{-6}$ м одержали методом надшвидкого охолодження розплаву в атмосфері гелію в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України [11]. За технологією отримання у стрічці АМС розрізняють контактну та зовнішню поверхні.

Для оцінки корозійної тривкості аморфного сплаву використовували метод циклічної вольтамперометрії та електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС). Вольтамперометричні дослідження АМС здійснювали з використанням приладу Jaissle Potentiostat-Galvanostat IMP 88PC-R за трьохелектродною схемою: електрод порівняння – насичений хлоридсрібний, робочий електрод – зразок АМС (1 cm^2), допоміжний – платинова пластинка (2 cm^2). Потенціали ($E_{\text{сорт}}$) та струми ($i_{\text{сорт}}$) корозії визначали з відповідних вольтамперограм [12]. Досліджували методом ЕІС, використовуючи прилад Gamry Potentiostat Reference 600 з подальшою обробкою відповідною комп'ютерною програмою Gamry Echem Analyst. Для розрахунку складових імпедансу застосовували схему, складену з двох резисторів та конденсатора ($R_s(C_{dl}R_{ct})$), де R_s – опір електроліту; R_{ct} – опір переносу заряду та C_{dl} – елемент сталої фази, який характеризує ємність подвійного електричного шару [12].

Результати та їх обговорення. АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ є особливо перспективним матеріалом для практичного застосування у багатьох галузях науки і техніки [11, 13], тому важливим є дослідження його корозійної тривкості в агресивних середовищах різного складу, зокрема, у 0,5 М водних розчинах NaCl, HCl, KOH та H_2SO_4 при $T = (293 \pm 1)$ К.

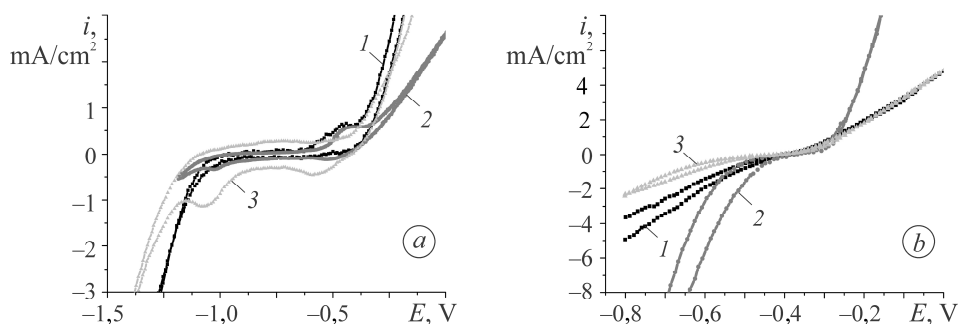


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми контактної поверхні стрічки $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ у 0,5 М водних розчинах NaCl (а) та HCl (b); швидкість сканування потенціалу 5 (1); 20 (2); 50 (3) mV/s, $T = (293 \pm 1)$ К.

Fig. 1. Cyclic voltamperograms of the contact surface of the $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ ribbon in 0.5 M aqueous solutions of NaCl (a) and HCl (b); potential scanning rate 5 (1); 20 (2); 50 (3) mV/s, $T = (293 \pm 1)$ К.

Аналіз отриманих циклічних вольтамперограм показав, що ділянка $(-1,0 \dots -0,9)$ V відповідає переходу $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, а перехід $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ фіксується в межах потенціалів $(-0,6 \dots -0,5)$ V (рис. 1). Відновлення продуктів окиснення чітко проявляється за потенціалу $-1,05$ V за швидкості сканування 50 mV/s. Зміна цієї швидкості також впливає на електрохімічні параметри корозії $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ у 0,5 М водному розчині NaCl (табл. 1). Зі збільшенням швидкості сканування потенціалу струм корозії має тенденцію до зростання, а потенціал корозії до зсуву в катодний бік, що свідчить про незначну активацію поверхні. Це пов'язано з поступовим формуванням нещільних оксидних захисних шарів, які не встигають під час наступного циклу ущільнюватись.

У 0,5 М водному розчині HCl не вдалось докладно простежити електрохімічні перетворення поверхні АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ за вибраних трьох швидкостей сканування потенціалу в межах $(-0,8 \dots 0)$ V (рис. 1b). Кислотне розчинення

сплаву відбувається швидко, значення струмів корозії є у 2 рази вищим. Зі збільшенням швидкості сканування потенціалу від 20 до 50 mV/s та кількості циклів значення E_{corr} у 0,5 М водному розчині HCl майже не змінюються, але на 0,5 V зсуnutі в анодну сторону порівняно з розчином натрій хлориду (табл. 1).

Таблиця 1. Параметри електрохімічного окиснення контактної (к) та зовнішньої (з) поверхонь стрічки $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ у 0,5 М водних розчинах різної природи (швидкість сканування потенціалу 20 mV/s), $T = (293 \pm 1)$ К

№ циклу	Поверхня	Розчини							
		HCl		NaCl		KOH		H ₂ SO ₄	
		$-E_{\text{corr}}$, 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
1	к	0,44	2,87	0,92	1,04	1,00	0,59	0,42	0,01
	з	0,40	3,01	0,94	0,38	0,92	1,27	0,41	0,02
5	к	0,40	4,26	0,93	2,32	1,01	0,36	0,36	0,08
	з	0,37	2,85	0,91	1,24	0,98	1,55	0,36	0,09
10	к	0,38	4,46	0,97	2,86	1,04	0,73	0,36	0,03
	з	0,40	3,01	0,97	1,80	1,01	1,71	0,36	0,02

Корозійна тривкість металевих поверхонь залежить також від кисню в агресивному середовищі. У зв'язку з цим еталонне агресивне середовище 0,5 М водного розчину NaCl продували газоподібним Ar для видалення розчиненого у ньому кисню. Циклічні вольтамперограми зразків АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ у кисневмісному та продутому розчинах відрізняються тим, що після видалення кисню на кривій зникає один з піків відновлення (рис. 2).

Дослідження електрохімічної поведінки АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ у 0,5 М водному розчині KOH показали (табл. 1), що густина струмів корозії зі збільшенням кількості циклів сканування потенціалу дещо зростає, а значення потенціалу корозії зсувається в катодний бік. Оптимальною для ідентифікації продуктів взаємодії компонентів АМС з гідроксид-йонами є швидкість сканування потенціалу 20 mV/s, що вказує на електрохімічні реакції на поверхні АМС-електрода, як у розчині HCl, так і KOH зі співмірними швидкостями.

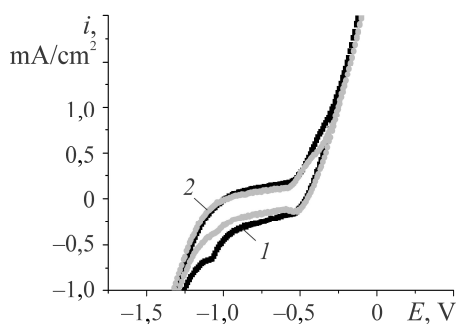


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми (2-ий цикл) контактної поверхні АМС-електрода $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ у 0,5 М водному розчині NaCl (1) та після продування розчину Ar (2); швидкість сканування потенціалу 20 mV/s, $T = (293 \pm 1)$ К.

Fig. 2. Cyclic voltamperograms (the 2nd cycle) of the contact surface of the $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ AMA-electrode in 0.5 M aqueous NaCl solution (1) and after purging the solution with Ar (2); potential scanning rate 20 mV/s, $T = (293 \pm 1)$ K.

Результати вольтамперометричних досліджень свідчать про різну кінетику окиснення аморфного сплаву $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ в агресивних середовищах (рис. 2, табл. 1). У розчині NaCl потенціальний інтервал тривкості АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ збільшується в 3,5 рази, а у розчині KOH – у 10 разів сто-

совно окиснення, яке відбувається у розчині HCl (рис. 3). Із підвищенням окиснювальної здатності середовища зростає швидкість йонізації поверхневих атомів металів, оксидів, гідроксидів чи оксогідроксидів пасивувальної плівки.

Рис. 3. Циклічні вольтамперограми (2-ий цикл) контактної поверхні стрічки $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ у 0,5 М водних розчинах NaCl (1), HCl (2), KOH (3); швидкість сканування потенціалу 20 mV/s, $T = (293 \pm 1)$ К.

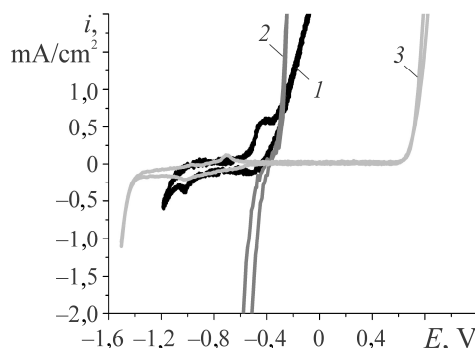


Fig. 3. Cyclic voltamperograms (the 2nd cycle) of the contact surface of the $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ ribbon in 0.5 M aqueous solutions of NaCl (1), HCl (2), KOH (3); potential scanning rate 20 mV/s, $T = (293 \pm 1)$ K.

Вольтамперометричні дослідження електрохімічних характеристик АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ у 0,5 М водному розчині сульфатної кислоти (табл. 1) показали, що під час контакту з агресивним середовищем в умовах циклічної зміни потенціалу потенціал корозії зсувається в анодну сторону, що вказує на пасивацію поверхні, очевидно, внаслідок формування на поверхні щільних поверхневих шарів. Однак струми корозії при цьому змінюються неоднозначно, що свідчить про велику кількість окисно-відновних реакцій між компонентами сплаву та агресивним середовищем ще й в умовах циклічної зміни потенціалу.

У агресивних водних розчинах поверхня аморфних сплавів на основі Fe легко вкривається окисно-гідроксидними шарами, які опираються її активному розчиненню [1–4]. Метод електрохімічної імпедансної спектроскопії дає можливість вимірювати опір, який створюють подібні оксидні покриття, транспортуванню молекул води, кисню та агресивним йонам до поверхні металу. Результати дослідження цим методом сплавів у 0,5 М водних розчинах NaCl, HCl, KOH та H_2SO_4 подані як залежність модуля імпедансу і фазового кута від частоти струму та кривих Найквіста (рис. 4), а відповідні параметри (табл. 2) розраховані за еквівалентною електродною схемою.

Таблиця 2. Параметри електрохімічної імпедансної спектроскопії контактної (κ) та зовнішньої (з) поверхонь АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ у 0,5 М водних розчинах

Розчин	Поверхня	R_s	R_{ct}	$C_{dl} \cdot 10^4$, F·cm ⁻²
		Ω		
NaCl	κ	13,15	1083	2,27
	з	15,07	378	1,03
HCl	κ	20,61	490	0,87
	з	23,34	385	0,96
KOH	κ	49,75	86030	0,17
	з	63,53	47960	0,14
H_2SO_4	κ	3,73	118	40,1
	з	4,42	141	35,6

Аналізуючи отримані результати, встановили, що щільність оксидної плівки суттєво залежить від природи агресивного середовища. В області частот 10^2 ...

10^5 Hz на кривих Боді (рис. 4а) у всіх досліджуваних середовищах простежуємо майже горизонтальну ділянку, що описує опір електроліту. Від частоти 10^2 Hz на імпедансному спектрі фіксуємо зростання модуля імпедансу – ця область відображає ємнісні особливості поверхневих шарів. Найвищу корозійну тривкість $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ спостерігали у розчині калій гідроксиду, де фіксуємо найбільше зростання модуля імпедансу (до 2000Ω при 1 Hz), тобто майже вдвічі вищим, ніж у інших середовищах. На кращі ізоляційні властивості поверхневого шару вказує також зміна фазового кута до -80° . Причому найвищі значення опору та найнижчі значення ємності поверхневого шару у лужному розчині простежуємо для зовнішньої і контактної поверхні стрічки сплаву (табл. 2). Найвища ємність оксидної плівки встановлена у 0,5 М водному розчині сульфатної кислоти. Оскільки опір цього електроліту є найнижчим, то корозійна тривкість поверхневого оксидно-гідроксидного шару є недостатньою.

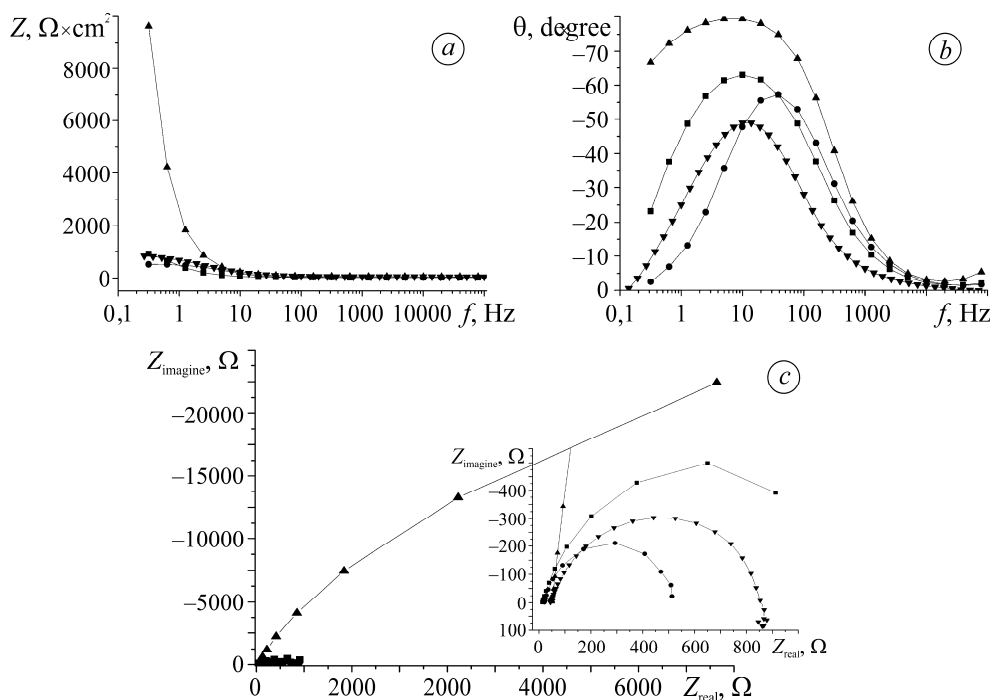


Рис. 4. Залежність модуля імпедансу (а) і фазового кута (b) від частоти струму та криві Найквіста (c) для контактної поверхні АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ у 0,5 М водних розчинах NaCl (■); HCl (●); KOH (▲); H_2SO_4 (▼).

Fig. 4. Dependence of the impedance modulus (a) and phase angle (b) on the frequency of current and Nyquist curves (c) for the contact surface of the AMA $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ in 0.5 M aqueous solutions of NaCl NaCl (■); HCl (●); KOH (▲); H_2SO_4 (▼).

ВИСНОВКИ

Досліджено вплив природи агресивного середовища на корозійну тривкість стрічкового аморфного металевого сплаву $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$. Визначено електрохімічні характеристики сплаву у 0,5 М водних розчинах NaCl, HCl, KOH та H_2SO_4 при $T = (293 \pm 1)$ К. Показано, що корозійна тривкість аморфного матеріалу суттєво залежить від компонентного складу агресивного середовища. Результати як циклічної вольтамперометрії, так і електрохімічної імпедансної спектроскопії вказують на формування тривкіших поверхневих шарів у 0,5 М водному розчині калій гідроксиду. Отже, в такому середовищі АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ найкорозійнотривкіший.

1. *Corrosion* resistance of pseudo-high entropy Fe-containing amorphous alloys in chloride-rich media / G. Y. Koga, D. Travessa, G. Zepon, D. D. Coimbra, and A. M. Jorge // *J. Alloys and Comp.* – 2021. – **884**, № 5. – P. 161090.
2. *Improved* corrosion resistance of novel Fe-based amorphous alloys / Jiawei Li, Lijing Yang, Haoran Ma, Kemin Jiang, and Chuntao Chang // *Mat. & Design.* – 2016. – **95**, № 5. – P. 225–230.
3. *Lin Liu and Cheng Zhang* Fe-based amorphous coatings: Structures and properties // *Thin Solid Films.* – 2014. – **561**, № 30. – P. 70–86.
4. *Corrosion* resistance improvement of 45 steel by Fe-based amorphous coating / Guokun Huang, Lidan Qu, Yunzhuo Lu, Yongzhe Wang, Hongge Li, Zuoxiang Qin, and Xing Lu // *Vacuum.* – 2018. – **153**. – P. 39–42.
5. *Corrosion* resistance of $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ amorphous metal alloys for the electrodes of hydrogen release from alkaline solutions / M. M. Lopachak, K. I. Khrushchuk, V. V. Dnistryan, L. M. Boichyshyn, O. V. Reshetnyak // *Materials Science.* – 2021. – **56**, № 5. – P. 673–677.
6. *Danyliak M.-O. M. and Boichyshyn L. M.* Corrosion resistance of amorphous alloys $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{REM}_2$ (REM = Y, Gd, Tb, Dy) in NaCl medium // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii.* – 2020. – **42**. – P. 977–987.
7. *Souza C. A. C., Ribeiro D. V., and Kiminami C. S.* Corrosion resistance of Fe–Cr-based amorphous alloys: An overview // *J. Non-Crystal. Solids.* – 2016. – **442**. – P. 56–66.
8. *Improved* corrosion resistance of new Fe-based amorphous alloys / Xiang Li, Xu Zhao, Fang Lv, Fang Liu, and Yuxin Wang // *Intern. J. Modern Phys. B.* – 2017. – **31**. – P. 1744010.
9. *Electrochemical* properties of ternary amorphous alloys based on iron and cobalt in alkali solutions / L. M. Boichyshyn, O. M. Hertsyk, M. M. Lopachak, M. O. Kovbuz, T. G. Hula, N. L. Pandyak // *Materials Science.* – 2020. – **55**, № 5. – P. 703–709.
10. *Corrosion* resistance of modified amorphous alloys based on iron in sulfuric acid / O. M. Hertsyk, M. O. Kovbuz, T. H. Hula, S. A. Korniy, O. A. Yezerska, N. L. Pandiak // *Materials Science.* – 2021. – **56**, № 6. – P. 755–763.
11. *Structure* and magnetic anisotropy of rapidly quenched FeSiB ribbons / G. S. Mogilny, B. D. Shanina, V. V. Maslov, V. K. Nosenko, A. D. Shevchenko, and V. G. Gavrilyuk // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2011. – **357**. – P. 3237–3244.
12. *Бойчишин Л. М., Герцик О. М.* Аморфні металеві сплави: структура, властивості, методи дослідження: навч. посіб. – Львів: ЛНУ ім. Ів. Франка, 2016. – 135 с.
13. *Magnetomechanical* effects in amorphous ribbons / M. O. Vasylyev, V. K. Nosenko, V. M. Shyvaniuk, H. H. Halstian, I. V. Zagorulko // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii.* – 2020. – **42**, № 7. – P. 949–962.

Одержано 10.03.2022