

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

А.В. Стрюков, А.С. Галушко, А.Г. Рябухин, Е.В. Шарлай, А.В. Роцин

Методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала исследовано поведение аморфных сплавов в концентрированном щелочном электролите. Проведен сравнительный анализ их коррозионной стойкости с учетом химического состава и вероятных электрохимических реакций.

Ключевые слова: аморфные сплавы, щелочной электролит, вольтамперометрия, коррозионная стойкость.

Введение

Аморфное состояние твердого тела до сих пор является недостаточно изученной областью современного материаловедения. Особенности структуры аморфных сплавов (металлических стекол), для которой не существуют понятия «элементы симметрии» и «элементарная ячейка», непосредственно сказываются на механических и физико-химических свойствах.

Коррозионная стойкость сплавов существенно зависит от их состава, но, в общем, почти все аморфные сплавы обладают высоким сопротивлением коррозии в различных средах, являясь химически однородными. Существуют данные, свидетельствующие о выраженных ковалентных связях, наличии ковалентных комплексов и меньшей концентрации свободных носителей заряда в аморфном состоянии. Величина свежееобразованной поверхности аморфных сплавов в исходном состоянии свидетельствует о наличии на поверхности оксидных пленок, в которых энергия связи $Me-O$ выше, чем у кристаллических сплавов. В аморфных сплавах отсутствуют границы зерен, линейные дефекты типа дислокаций и кристаллографическая анизотропия, другими словами, высоколокализованные области с избыточной энергией. Эти особенности обеспечивают уникальность коррозионного и электрохимического поведения аморфных сплавов [1].

В связи с недостаточностью данных по коррозии металлических стекол в щелочной среде настоящая работа призвана частично заполнить образовавшийся пробел. Щелочная среда (раствор KOH) ограничивает круг продуктов коррозии металлов подгруппы железа до оксидов Me_nO_m , гидроксидов $Me(OH)_m$ и оксигидроксидов $MeOОН$. Это принципиально отличает исследование в подобных средах.

Методика исследования и экспериментальная часть

Для исследования электрохимического поведения сплавов в щелочи применялась трехэлектродная ячейка прижимного типа. Площадь рабочей поверхности исследуемых сплавов (7421, 2НСР, 20НСР, 5БДСР, 71КНСР, 84КХСР) составляла 21,6 мм². Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательным – цилиндрический пористый никелевый электрод с эквивалентной площадью $1,4 \cdot 10^4$ см². Аморфные сплавы, исследованные в работе, были получены на Ашинском металлургическом заводе. Рентгеноаморфность задействованных металлических стекол была установлена рентгеноструктурным анализом.

Подготовка рабочей поверхности образцов состояла в обезжиривании ацетоном и последующем просушивании.

Потенциодинамический режим обеспечивался потенциостатом ПИ-50-1 (погрешность регулирования потенциала $\pm 0,5$ мВ) и программатором ПР-8. Опыты проводились при комнатной температуре. Деаэрирование перед опытом не производилось. Электролит (KOH, $C_m = 4$ моль/л) готовился из реактива фирмы LACHEMA (Чехословакия) марки ч.д.а. на дистиллированной воде. Воспроизводимость данных по анодной максимальной силе тока подтверждается согласием трех I, φ -кривых для каждого случая.

С целью выявления возможных электрохимических процессов, исследуемые образцы поляризовали анодно от потенциала, чуть ниже стационарного, до области выделения газообразного

Физическая химия

кислорода и, далее, катодно – до области выделения водорода (программа: $\varphi_{ст}$ → анодная область → катодная область → $\varphi_{ст}$). Скорость развертки потенциала (V_p) составляла 0,1 В/с.

Все потенциалы в работе приведены в соответствие с водородной шкалой.

На рис. 1–3 представлен общий вид кривых, получаемых в 4 М КОН на исследуемых образцах аморфных сплавов.

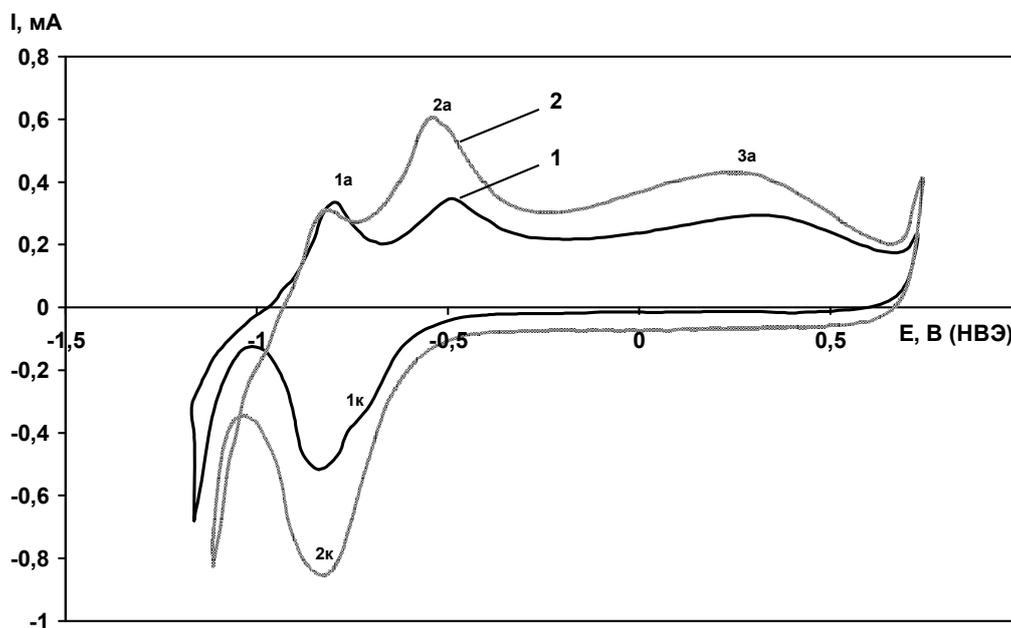


Рис. 1. Вольтамперограммы сплавов 20НСП (1) и 2НСП (2) в 4 М КОН при 0,1 В/с

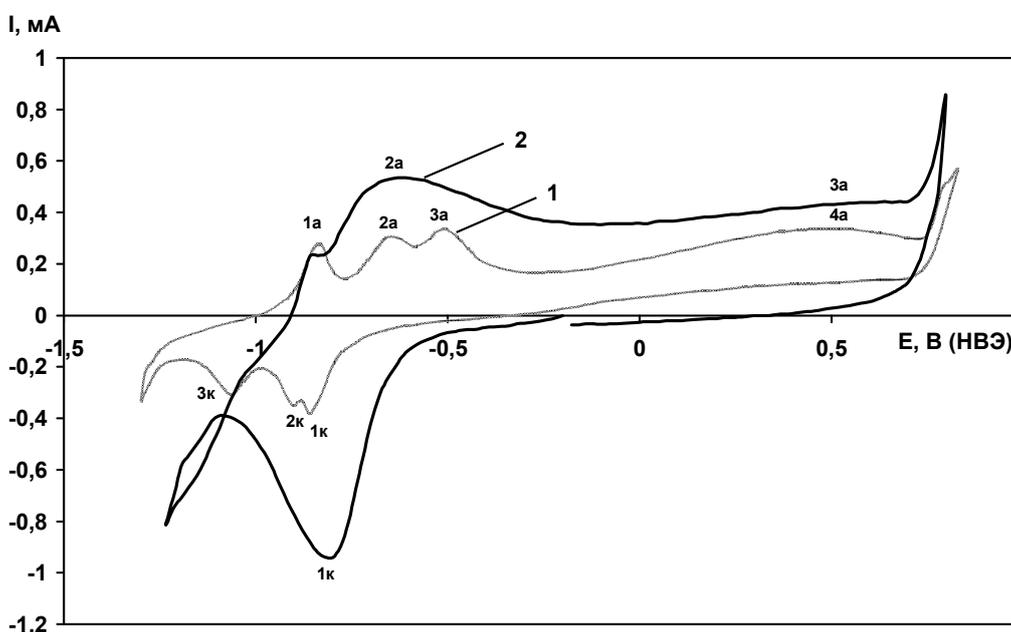


Рис. 2. Вольтамперограммы сплавов 7421 (1) и 5БДСР (2) в 4 М КОН при 0,1 В/с

На вольтамперограммах сплавов 20НСП и 2НСП хорошо различимы три анодных пика, лежащие в областях потенциалов: $-0,79$, $-0,49$, $0,35$ В (20 НСП); $-0,82$, $-0,54$, $0,28$ В (2НСП). Высота и положение первого анодного максимума практически не зависит от содержания никеля в сплаве. Второй и третий анодные максимумы с уменьшением содержания никеля постепенно сдвигаются в отрицательную область потенциалов. Соответствующие два катодных пика расположены в областях $-0,72$ и $-0,84$ В (для сплава 20НСП), отметим, что они в значительной степени перекрываются. В случае же сплава 2НСП катодные максимумы практически неразделимы, суммар-

ный пик расположен в области $-0,84$ В, таким образом, положение второго катодного пика для данных составов не зависит от содержания никеля. Исходя из результатов исследования влияния глубины анодной поляризации на форму вольтамперограмм, можно сделать вывод о том, что второму и третьему анодным максимумам отвечает интегрированный катодный пик в случае 2НСР, и перекрывающиеся катодные экстремумы в случае сплава 20НСР. Катодный пик, соответствующий первому анодному пику исчезает в случае поляризации аморфной пленки до потенциала выделения газообразного кислорода, поэтому на приведенных кривых он не выражен.

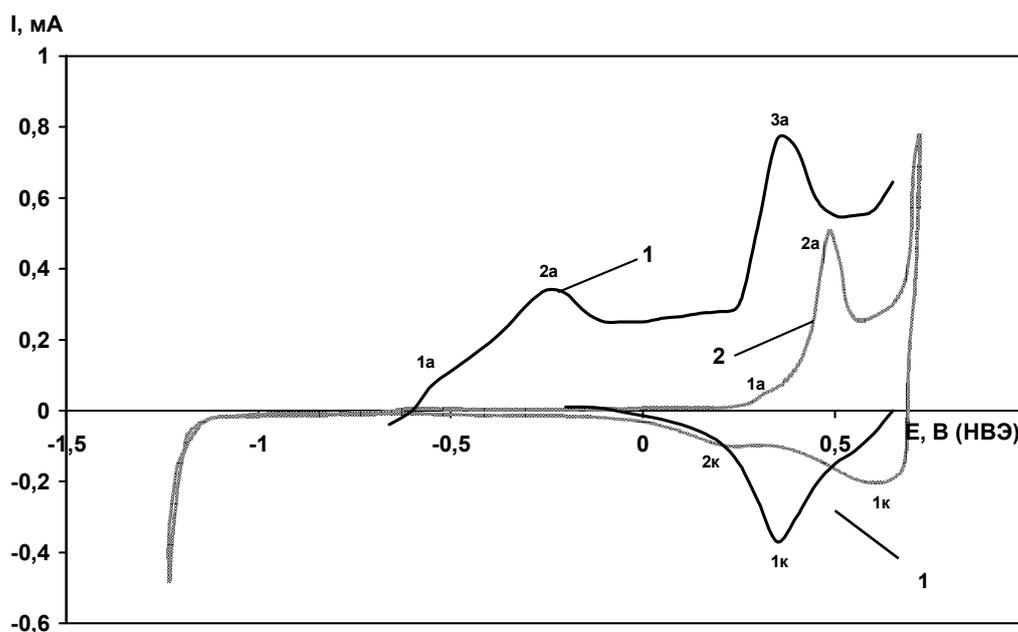


Рис. 3. Вольтамперограммы сплавов 71KHCP (1) и 84KHCP (2) в 4 М КОН при 0,1 В/с

В случае аморфного сплава 7421 в анодной области вольтамперограммы наблюдаются четыре разделенных максимума с потенциалами $-0,83$, $-0,65$, $-0,51$ и $0,51$ В соответственно. Соответствующие три катодных пика, первые два из которых значительно перекрыты, находятся в областях потенциалов $-0,86$, $-0,90$ и $-1,1$ В.

Вольтамперограмма сплава 5БДСР указывает на наличие трех максимумов в анодной области, последний из них выражен слабо. Соответствующие потенциалы: $-0,85$; $-0,62$ и $0,57$ В. В катодной области наблюдается единственный максимум при потенциале $-0,80$ В. Изменение глубины анодной поляризации сплава показало, что к катодному максимуму имеет однозначное отношение только второй анодный пик. Первый анодный пик ярко проявлялся при предварительной выдержке образца при потенциалах ниже $-1,1$ В, следовательно, его можно попытаться связать с процессом десорбции водорода.

В случае сплава 71KHCP вольтамперограмма имеет три анодных пика, тогда как для сплава 84KHCP наблюдаются только два, причем первый выражен слабо из-за перекрытия со вторым – основным. Соответствующие потенциалы для 71KHCP равны $-0,53$, $-0,23$ и $0,36$ В. Катодный пик, соответствующий третьему анодному пику, располагается в области $0,35$ В. Анодные максимумы сплава 84KHCP находятся в областях $0,34$ и $0,49$ В (первый и второй), соответствующие катодные расположены при потенциалах $0,58$ и $0,24$ В. Результаты изучения взаимосвязи максимумов данного сплава показали, что ясно прослеживается взаимосвязь вторых анодного и катодного пиков.

Обсуждение результатов

Химический состав аморфных сплавов, исследованных в данной работе, указан в таблице. Из шести сплавов четыре – на основе железа, два – на основе кобальта.

Известно, что высокой коррозионной стойкостью и пассивируемостью обладают аморфные сплавы, легированные хромом и содержащие в качестве аморфизатора металлоидную композицию фосфора и углерода [2]. Степень влияния металлоидов на улучшение коррозионной стойко-

Физическая химия

сти уменьшается в следующем порядке: $P > C > Si > B$ [3]. Аморфные сплавы, содержащие фосфор, в том случае, если они не покрыты стабильной поверхностной пленкой (содержащей, например, хром), растворяются наиболее активно. Углерод не слишком ускоряет образование пассивных пленок, но может содержаться в них в качестве карбонатов. Способность кремния и бора ускорять образование пассивирующих пленок невысока, они имеют тенденцию собираться в поверхностной пленке в виде силикатов и боратов.

Химический состав аморфных сплавов, мас. %

Сплав	C	S	P	Si	Ni	B	Fe	Mn	Cr	Co	Cu	Nb
7421	0,45–0,55	0,015	0,015	2,0–2,6	–	2,7–3,1	осн.	–	–	–	–	–
2НСР	<0,03	0,015	0,015	4,9–5,5	1,2–1,8	2,8–3,2	ост.	–	–	–	–	–
20НСР	<0,03	0,015	0,015	5,0–5,6	20	2,8–3,6	ост.	–	–	–	–	–
5БДСР	<0,05	0,015	0,015	7,6–7,8	–	1,34–1,36	ост.	–	–	–	1,24–1,26	4,8–5,0
71КНСР	<0,05	0,015	0,015	6,4–7,0	12,0–12,8	3,5–4,1	5,5–6,2	<0,1	–	ост.	–	–
84КХСР	<0,05	0,015	0,015	7,1–7,3	–	2,3–2,7	4,2–4,4	–	3,9–4,1	ост.	–	–

Кроме того, судя по литературным данным, добавка некоторых металлов резко снижает скорость коррозии аморфного сплава, по эффективности их можно расположить в следующий ряд: $Cu > Ti > Cr > V > Ni > Co$. Добавка Mn, наоборот, активизирует сплав [4].

Электрохимическое поведение сплавов на основе железа

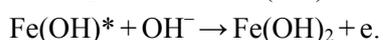
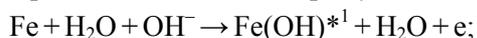
По данным рис. 1 можно сделать вывод о положительном влиянии никеля на коррозионную стойкость. С увеличением его содержания в сплаве, пассивируемость последнего закономерно увеличивается.

Исходя из соответствующих координат экстремумов вольтамперограмм, процессы одинаковой природы можно предположить для первых анодных максимумов ($-0,85 \dots -0,79$) всех четырех сплавов на основе железа. Судя по исследованию влияния предварительной катодной выдержки на форму анодной ветви вольтамперограмм, данный процесс, скорее всего, обусловлен десорбцией водорода с рабочей поверхности образцов; это подтверждается тем, что положение и высота первого анодного пика практически не зависят от процентного содержания никеля в случае сплавов 2НСР и 20НСР. Расчет природы анодного процесса, проходящего при потенциале первого анодного максимума по методике [5] показал наличие адсорбционного механизма преобразования поверхности четырех сплавов, что также указывает на правомерность высказанной гипотезы.

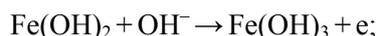
Прохождение аналогичных процессов можно предполагать также для вторых анодных экстремумов сплавов 2НСР, 20НСР и третьего анодного пика сплава 7421 ($-0,54 \dots -0,49$ В). А также для вторых ($-0,65 \dots -0,62$ В) и четвертого с третьим анодных пиков ($0,51 \dots 0,57$ В) сплавов 7421 и 5БДСР соответственно. Результаты определения механизма образования анодных продуктов, образующихся при данных потенциалах коррелируют с вышеизложенным. Так, обнаружено, что второй анодный экстремум имеет фазовую природу в случае сплавов 2НСР, 20НСР, 5БДСР; третий – в случае сплавов 2НСР и 20НСР. Наиболее выраженные, вторые катодные пики сплавов 2НСР и 20НСР имеют фазовую природу, а катодный пик 5БДСР – адсорбционную.

Расчет числа электронов, участвующих в процессе, протекающем при потенциале анодного максимума [6] показал, что в случае 2НСР и 20НСР первые и вторые анодные пики соответствуют одноэлектронному переходу.

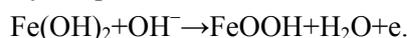
Предположительно, второму анодному пику соответствуют следующие процессы:



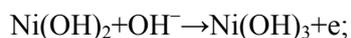
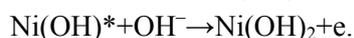
¹ Неустойчивый радикал.



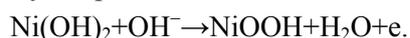
Суммарно:



Третьему анодному пику:



Суммарно:



Для второго анодного экстремума 5БДСР имеет место одноэлектронный переход (предположительно, в реакции окисления гидроксида железа (II)).

Электрохимическое поведение сплавов на основе кобальта

У всех исследованных сплавов на основе железа стационарный потенциал $\varphi_{\text{ст}}$ лежит в области $-0,9 \dots -1$ В (по НВЭ), тогда как у сплавов на основе кобальта он гораздо положительнее (для 71КНСР $\varphi_{\text{ст}} \approx -0,6$ В, а для 84КХСР $\varphi_{\text{ст}} \approx 0,2$ В (по НВЭ)), что свидетельствует более высокой коррозионной стойкости сплавов на основе кобальта. Причем, с увеличением содержания кобальтовой основы, сплав становится менее электроактивным.

Сравнение химического состава и вольтамперограмм сплавов 71КНСР и 84КХСР, говорит о том, что в данном случае добавка никеля, скорее всего, почти не вносит вклад в пассивирование сплава, тогда как хром оказывает значительное влияние на уменьшение его электроактивности. Следует отметить также, что следы марганца в сплаве 71КНСР могут снижать его коррозионную стойкость. Кроме того, в 71КНСР повышено содержание бора и железа, по сравнению с 84КХСР, что также оказывает свое отрицательное влияние на пассивируемость.

Практически идентичные по форме анодные экстремумы (третий для 71КНСР и второй для 84КХСР), позволяют предполагать аналогичность проходящих процессов. Расчет их природы показал наличие адсорбционного механизма преобразования поверхности. Обнаружено, что второй анодный экстремум сплава 71КНСР имеет фазовую природу, как и связанный с ним второй катодный. Второй катодный пик сплава 84КХСР имеет адсорбционную природу.

При потенциале второго анодного максимума (наиболее выраженного) образца 84КХСР идет одноэлектронный процесс (предполагается окисление гидроксида кобальта (II) до гидроксида кобальта (III)). Расчет числа электронов, участвующих в анодном процессе в случае 71КНСР показал, что второй и третий анодные пики также соответствуют одноэлектронному переходу.

Сравнение всех шести исследованных сплавов показало, что наиболее электроактивным среди них относительно щелочной среды оказался аморфный/нанокристаллический сплав 5БДСР, имеющий значительную анодную активную область растворения. Скорее всего, в данном случае свой разрушающий вклад вносит добавка ниобия, который понижает скорость коррозии аморфных сплавов только в паре с хромом либо титаном [7]. Ввиду их отсутствия, пассивирующие свойства пленок на 5БДСР могут снижаться включениями неустойчивых соединений ниобия. В целом, по коррозионной стойкости изученные сплавы можно разместить в следующий ряд: 84КХСР > 71КНСР > 20НСР > 7421 > 2НСР > 5БДСР.

Катодные и анодные максимумы вольтамперограмм всех изученных сплавов отстоят друг от друга более чем на 100 мВ (кроме кобальтовых сплавов), что говорит о необратимости соответствующих процессов [8]. Данный факт учитывался при расчете числа электронов.

В заключение отметим, что для всех изученных образцов справедлив тот факт, что анодная область преобладает над катодной, что свидетельствует о химическом распаде (растворении) продуктов окисления в прилегающем слое электролита.

Заключение

В работе потенциодинамическим методом изучено анодное поведение группы аморфных сплавов на основе железа и кобальта. Показано, что сплавы на основе железа более электроак-

тивны, чем сплавы на кобальтовой основе. Среди легирующих элементов наибольшее положительное влияние на коррозионную стойкость оказывают добавки фосфора, никеля и хрома.

Литература

1. Проблемы защиты металлов от коррозии / В.Ю. Васильев, Б.К. Опара, А.Ю. Четкин, А.В. Казакевич // Тез. докл. I Всесоюз. межвуз. конф. – Казань, 1985. – С. 15.
2. Коррозионное и электрохимическое поведение аморфных сплавов и аморфизированных поверхностей / В.Ю. Васильев, Н.И. Исаев, Е.В. Мельникова, Е.В. Сотникова // Труды Московского института стали и сплавов: науч. тр. / МИСиС. – М.: Metallurgy, 1985. – Вып. 160: Коррозия и защита от коррозии металлов и сплавов: темат. сб. науч. тр. – С. 4–10.
3. Люборгский, Ф.Е. Аморфные металлические сплавы / Ф.Е. Люборгский. – М.: Metallurgy, 1987. – 584 с.
4. Аморфные сплавы / А.И. Манохин, Б.С. Митин, В.А. Васильев, А.В. Ревякин. – М.: Metallurgy, 1984. – С. 130–131.
5. Новосельский, И.М. Метод вольтамперометрии в исследовании многостадийного процесса пассивации металлов / И.М. Новосельский, Н.Р. Менглишева // Электрохимия. – 1981. – Т. 17, № 11. – С. 1621–1627.
6. Шарлай, Е.В. Особенности электрохимического поведения системы медь–раствор гидроксида калия в области температур 295...320 К: дис. ... канд. хим. наук / Е.В. Шарлай. – Челябинск, 2008. – 119 с.
7. Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – М.: Metallurgy, 1987. – 328 с.
8. Шаповалов, Э.Т. Электрохимические методы в металловедении и фазовом анализе / Э.Т. Шаповалов. – М.: Metallurgy, 1988. – 167 с.

Поступила в редакцию 31 августа 2012 г.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF AMORPHOUS ALLOYS BASED UPON IRON AND COBALT IN ALKALINE ELECTROLYTE

Behaviour of amorphous alloys in the concentrated alkaline electrolyte has been investigated by linear sweep voltammetry. The comparative analysis of their corrosion resistance has been carried out, taking into account chemical composition and probable electrochemical reactions.

Keywords: amorphous alloys, alkaline electrolyte, voltammetry, corrosion resistance.

Strukov Alexandr Vasilievich – Postgraduate Student, Pyrometallurgical Processes Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Стрюков Александр Васильевич – аспирант, кафедра пирометаллургических процессов, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: sprank74@mail.ru

Galushko Alexey Sergeevich – Third-year Student, Chemical Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Галушко Алексей Сергеевич – студент третьего курса, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: alex_galogen@mail.ru

Ryabukhin Aleksandr Grigorievich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Рябухин Александр Григорьевич – доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: ryabukhin@inbox.ru

Sharlay Ekaterina Valerevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Inorganic Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Шарлай Екатерина Валерьевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: sharlayev@rambler.ru

Roschin Anton Vasilievich – Dr. Sc. (Technical), Professor, Pyrometallurgical Processes Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Рощин Антон Васильевич – доктор технических наук, профессор, кафедра пирометаллургических процессов, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: ant@met.susu.ac.ru