

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ АМОРФНОГО СПЛАВА 2НСР

А.Г. Тюрин<sup>1</sup>, Е.В. Шарлай<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Челябинский государственный университет, г. Челябинск

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Построена диаграмма электрохимического равновесия  $E-pH$  аморфного сплава 2НСР. Анализируются особенности участия компонентов сплава в коррозионно-электрохимических процессах.

*Ключевые слова:* аморфный металлический сплав на основе железа, диаграмма потенциал  $E-pH$ , химическая и электрохимическая устойчивость.

### Введение

В настоящее время получены аморфные сплавы на основе разнообразных металлических систем [1, 2]. Аморфное состояние метастабильно. При комнатной температуре аморфные сплавы могут сохраняться в течение  $10^4 \dots 10^5$  лет [3]. Повышение коррозионной стойкости аморфного состояния сплавов по отношению к кристаллическому максимально для металлических систем, склонных к переходу в пассивное состояние [4]. Это относится и к аморфной ленте из сплава 2НСР, полученной на Ашинском металлургическом заводе [5].

Универсальной моделью для определения поверхностных фаз при коррозии сплавов являются диаграммы потенциал  $E-pH$  [6]. Метод построения таких диаграмм электрохимического равновесия многокомпонентных металлических и смешанных систем предложен в работе [7].

В настоящей работе построена диаграмма электрохимического равновесия аморфного сплава 2НСР. Его усредненный химический состав (мас. %): 3 В; 1,5 Ni; 5 Si; ост. Fe. Активности компонентов относительно стандартного состояния – чистый аморфный (жидкий переохлажденный) компонент при 25 °С рассчитывали в рамках обобщенной модели «регулярных» растворов [7]. Энергии Гиббса перехода чистых элементов в аморфное стандартное состояние представлены в табл. 1.

Таблица 1  
Изменения энергии Гиббса при фазовых превращениях чистых элементов

Тип превращения	$\Delta_r G_{298}^0$	Ссылка
Fe (о.ц.к.) $\leftrightarrow$ Fe (а.с.)	11533	[8]
Ni (г.ц.к.) $\leftrightarrow$ Ni (а.с.)	14572	[8]
Si (алмаз) $\leftrightarrow$ Si (а.с.)	41686	[8]
В (гексагон.) $\leftrightarrow$ В (а.с.)	43829	[9]

Экспериментальные данные по термодинамике аморфных сплавов (твердых растворов) при комнатной температуре отсутствуют. Термодинамические свойства аморфного сплава 2НСР оценивали в рамках однопараметрического приближения обобщенной модели «регулярного» раствора [7]. Оценочные значения энергий смешения при 25 °С (табл. 2) устанавливали путем экстраполяции соответствующих уравнений температурных зависимостей  $Q_{ij}$  жидких компонентов в область низких температур (переохлажденного сплава).

Таблица 2  
Энергии смешения  $Q_{ij}$  (кДж/моль) компонентов твердого раствора – аморфного сплава при 25 °С

$i \backslash j$	Fe	В	Ni	Si
Fe	–	–123,6	–18,5	–132,65
В	–123,6	–	–232,1	–113,2
Ni	–18,5	–232,1	–	–184,4
Si	–132,65	–113,2	–184,4	–

Термодинамические активности компонентов аморфного сплава 2НСР при 25 °С составляют:  $a_{\text{Fe}} \approx 0,125$ ;  $a_{\text{В}} \approx 2,0 \cdot 10^{-16}$ ;  $a_{\text{Ni}} \approx 3,7 \cdot 10^{-9}$ ;  $a_{\text{Si}} \approx 1,1 \cdot 10^{-18}$ . Это система с большими отрицательными отклонениями от свойств идеального раствора, т.е., с сильными взаимодействиями между компонентами.

### Результаты расчетов и их обсуждение

Диаграмма потенциал  $E$ - $pH$  системы аморфный сплав 2НСР (Fe + 3 % В + 1,5 % Ni + 5 % Si) – H<sub>2</sub>O при 25 °С, 1 бар (воздух) и активностях ионов в растворе 10<sup>-3</sup> моль/л представлена на рисунке. Результаты расчетов химических и электрохимических равновесий в системе по термодинамическим данным [7–13] с учетом активностей компонентов в аморфном сплаве представлены в табл. 3.

На рисунке можно выделить 71 область преобладания различных фаз и фазовых составляющих системы: I – аморфный сплав 2НСР (а.с.) + Ni<sub>2</sub>H<sub>(т)</sub> + В<sub>10</sub>H<sub>4(т)</sub>; II – а.с. + В<sub>10</sub>H<sub>4(т)</sub>; III – а.с. + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; IV – а.с. + H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>; V – а.с. + Ni<sub>2</sub>H<sub>(т)</sub> + HBO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; VI – а.с. + Ni<sub>2</sub>H<sub>(т)</sub> + BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>; VII – а.с. + BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>; VIII – а.с. + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>; IX – а.с. + HBO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; X – а.с. + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HBO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; XI – а.с. + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>; XII – а.с. + SiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>; XIII – а.с. + SiO<sub>2</sub> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XIV – а.с. + SiO<sub>2</sub> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XV – а.с. + Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>; XVI – а.с. + Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + HBO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; XVII – а.с. + Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>; XVIII – а.с. + Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + HBO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; XIX – а.с. + Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>; XX – а.с. + Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XXI – а.с. + Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + Fe<sup>2+</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XXII – а.с. + (Fe, Ni)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + Fe<sup>2+</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XXIII – а.с. + SiO<sub>2</sub> + Fe<sup>2+</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XXIV – а.с. + SiO<sub>2</sub> + Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + Fe<sup>2+</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XXV – SiO<sub>2</sub> + Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XXVI – SiO<sub>2</sub> + Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XXVIIa – SiO<sub>2</sub> + (Fe, Ni)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XXVII – (Fe, Ni)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ni<sup>2+</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XXVIII – [(Fe, Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>лм</sub> + SiO<sub>2</sub> + Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + Ni<sup>2+</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XXIX – (Ni, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + [(Fe, Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>лм</sub> + Ni<sup>2+</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XXX – а.с. + (Ni, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + [(Fe, Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>лм</sub> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XXXI – (Fe, Ni)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + [(Fe, Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>лм</sub> + NiO<sub>x</sub> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XXXII – а.с. + (Fe, Ni)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + [(Fe, Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>лм</sub> + H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>; XXXIII – (Fe, Ni)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + [(Fe, Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>лм</sub> + NiO<sub>x</sub> + H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>; XXXIV – а.с. + (Fe, Ni)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + [(Fe, Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>лм</sub> + HBO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; XXXV – а.с. + (Fe, Ni)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + [(Fe, Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>лм</sub> + BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>; XXXVI – а.с. + Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + [(Fe, Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>лм</sub> + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>; XXXVII – а.с. + Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + [(Fe, Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>лм</sub> + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HBO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; XXXVIII – Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + [(Fe, Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>лм</sub> + NiO<sub>x</sub> + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>; XXXIX – Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + [(Fe, Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>лм</sub> + NiO<sub>x</sub> + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HBO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; XL – Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + [(Fe, Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>лм</sub> + NiO<sub>x</sub> + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>; XLI – Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + SiO<sub>2</sub> + [(Fe, Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>лм</sub> + H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>; XLII – Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + SiO<sub>2</sub> + [(Fe, Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>лм</sub> + NiO<sub>x</sub> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XLIII – Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + SiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ni<sup>2+</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XLIV – SiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ni<sup>2+</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XLV – SiO<sub>2</sub> + Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XLVI – SiO<sub>2</sub> + FeO<sub>2</sub> + Ni<sup>2+</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XLVII – SiO<sub>2</sub> + FeO<sub>2</sub> + Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + Ni<sup>2+</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XLVIII – SiO<sub>2</sub> + FeO<sub>2</sub> + NiO<sub>x</sub> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; XLIX – SiO<sub>2</sub> + FeO<sub>2</sub> + Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + NiO<sub>x</sub> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; L – SiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + NiO<sub>x</sub> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; LI – SiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + NiO<sub>x</sub> + H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>; LII – SiO<sub>2</sub> + FeO<sub>2</sub> + Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + NiO<sub>x</sub> + H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>; LIII – SiO<sub>2</sub> + FeO<sub>2</sub> + NiO<sub>x</sub> + H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>; LIV – FeO<sub>2</sub> + NiO<sub>x</sub> + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>; LV – FeO<sub>2</sub> + Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + NiO<sub>x</sub> + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>; LVI – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + NiO<sub>x</sub> + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>; LVII – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + NiO<sub>x</sub> + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HBO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; LVIII – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + NiO<sub>x</sub> + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>; LIX – FeO<sub>2</sub> + Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + NiO<sub>x</sub> + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>; LX – FeO<sub>2</sub> + NiO<sub>x</sub> + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>; LXI – FeO<sub>2</sub> + Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + NiO<sub>x</sub> + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HBO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; LXII – FeO<sub>2</sub> + NiO<sub>x</sub> + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HBO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; LXIII – NiO<sub>x</sub> + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; LXIV – NiO<sub>x</sub> + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HBO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; LXV – NiO<sub>x</sub> + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>, FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; LXVI – SiO<sub>2</sub> + NiO<sub>x</sub> + H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>, FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; LXVII – SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>; LXVIII – SiO<sub>2</sub> + FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>; LXIX – SiO<sub>2</sub> + NiO<sub>x</sub> + FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; LXX – SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HBO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; LXXI – SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>.

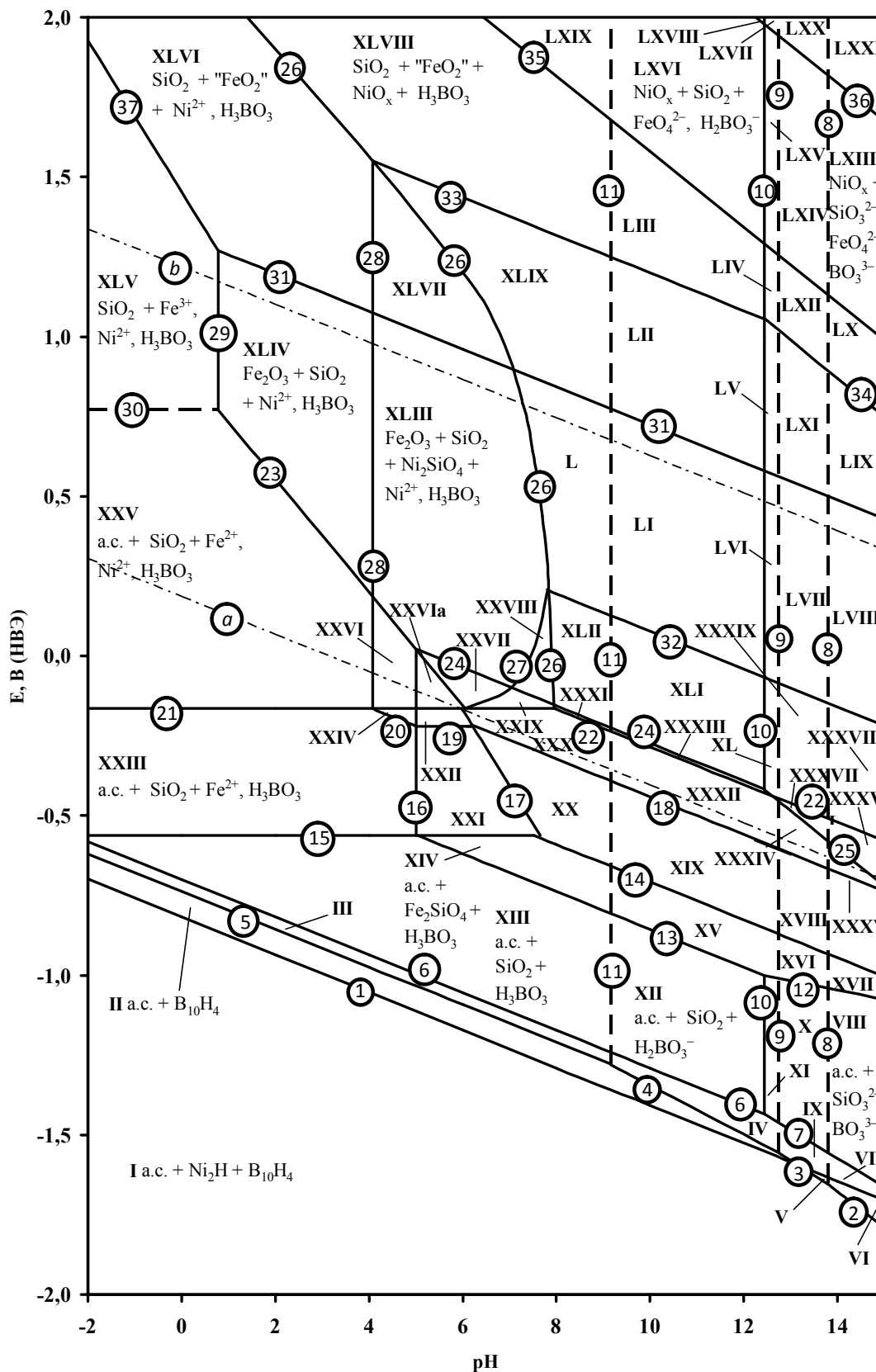


Диаграмма  $E$ - $pH$  системы а.с. Fe+3%B+1,5%Ni+5%Si (2HCP)-H<sub>2</sub>O при 25 °С,  $P = 1$  бар (воздух) и  $a_i = 10^{-3}$  моль/л (негидратированная форма оксидов)

Таблица 3

Основные химические и электрохимические равновесия в системе  
аморфный сплав 2НСР – H<sub>2</sub>O при 25 °С, P = 1 бар (воздух) и a<sub>i</sub> = 10<sup>-3</sup> моль/л

№ п/п	Электродная реакция	Равновесный потенциал, В или pH раствора
a	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_{2(\text{r})}$ ; $P_{\text{H}_2} \cong 5 \cdot 10^{-7}$ бар	0,186 – 0,0591 pH
b	$\text{O}_{2(\text{r})} + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$ ; $P_{\text{O}_2} \cong 0,21$ бар	1,219 – 0,0591 pH
1	$2\text{Ni}_{(\text{a.c.})} + \text{H}^+ \bar{e} = \text{Ni}_2\text{H}$ ; $a_{\text{Ni}(\text{a.c.})} \cong 3,7 \cdot 10^{-9}$	-0,817 – 0,0591 pH
2	$10 \text{BO}_3^{3-} + 64\text{H}^+ + 34\bar{e} = \text{B}_{10}\text{H}_4(\text{r}) + 30\text{H}_2\text{O}$	-0,119 – 0,1113 pH
3	$10 \text{HBO}_3^{2-} + 54\text{H}^+ + 34\bar{e} = \text{B}_{10}\text{H}_4(\text{r}) + 30\text{H}_2\text{O}$	-0,359 – 0,0939 pH
4	$10 \text{H}_2\text{BO}_3^- + 44\text{H}^+ + 34\bar{e} = \text{B}_{10}\text{H}_4(\text{r}) + 30\text{H}_2\text{O}$	-0,580 – 0,0765 pH
5	$10\text{H}_3\text{BO}_3 + 34\text{H}^+ + 34\bar{e} = \text{B}_{10}\text{H}_4(\text{r}) + 30\text{H}_2\text{O}$	-0,738 – 0,0591 pH
6	$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Si}_{(\text{a.c.})} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; $a_{\text{Si}(\text{a.c.})} \cong 1,1 \cdot 10^{-18}$	-0,700 – 0,0591 pH
7	$\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Si}_{(\text{a.c.})} + 3\text{H}_2\text{O}$ ; $a_{\text{Si}(\text{a.c.})} \cong 1,1 \cdot 10^{-18}$	-0,3315 – 0,0887 pH
8	$\text{HBO}_3^{2-} = \text{BO}_3^{3-} + \text{H}^+$	pH = 13,80
9	$\text{H}_2\text{BO}_3^- = \text{HBO}_3^{2-} + \text{H}^+$	pH = 12,74
10	$\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	pH = 12,44
11	$\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+$	pH = 9,15
12	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{Fe}_{(\text{a.c.})} + \text{SiO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ; $a_{\text{Fe}(\text{a.c.})} \cong 0,125$	-0,634 – 0,0295 pH
13	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{Fe}_{(\text{a.c.})} + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; $a_{\text{Fe}(\text{a.c.})} \cong 0,125$	-0,265 – 0,0591 pH
14	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\bar{e} = 3\text{Fe}_{(\text{a.c.})} + 4\text{H}_2\text{O}$ ; $a_{\text{Fe}(\text{a.c.})} \cong 0,125$	-0,117 – 0,0591 pH
15	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}_{(\text{a.c.})}$ ; $a_{\text{Fe}(\text{a.c.})} \cong 0,125$	-0,562
16	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{2+} + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	pH = 5,01
17	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\bar{e} = 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,248 – 0,2364 pH
18	$3\text{Ni}_2\text{SiO}_4 + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 16\text{H}^+ + 16\bar{e} = 3\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 6\text{Ni}_{(\text{a.c.})} + 8\text{H}_2\text{O}$ ; $a_{\text{Ni}(\text{a.c.})} \cong 3,7 \cdot 10^{-9}$	0,15 – 0,0591 pH
19	$\text{Ni}_2\text{SiO}_4 + 2\text{Fe}^{2+} + 16\bar{e} = \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{Ni}_{(\text{a.c.})}$ ; $a_{\text{Ni}(\text{a.c.})} \cong 3,7 \cdot 10^{-9}$	-0,2205
20	$\text{Ni}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{SiO}_2 + 2\text{Ni}_{(\text{a.c.})} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; $a_{\text{Ni}(\text{a.c.})} \cong 3,7 \cdot 10^{-9}$	0,0755 – 0,0591 pH
21	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}_{(\text{a.c.})}$ ; $a_{\text{Ni}(\text{a.c.})} \cong 3,7 \cdot 10^{-9}$	-0,165
22	$\text{NiO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{Ni}_{(\text{a.c.})} + \text{H}_2\text{O}$ ; $a_{\text{Ni}(\text{a.c.})} \cong 3,7 \cdot 10^{-9}$	0,306 – 0,0591 pH
23	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,909 – 0,1773 pH
24	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,317 – 0,0591 pH
25	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,052 – 0,1182 pH
26	$\text{NiO}_x + 2x\text{H}^+ + 2(x-1)\bar{e} = \text{Ni}^{2+} + x\text{H}_2\text{O}$ ; $1 \leq x \leq 2$	$(0,339 - 0,674x + 0,808x^2 - 0,0591x \text{ pH}) / (x - 1)$
27	$\text{NiFe}_2\text{O}_{4(\text{m})} + 2\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	pH = 7,73 + 0,5 lg $a_{\text{NiFe}_2\text{O}_{4(\text{m})}}$
28	$\text{Ni}_2\text{SiO}_4 + 4\bar{e} = 2\text{Ni}^{2+} + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	pH = 4,075
29	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	pH = 0,78
30	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$	0,771
31	$2\text{FeO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,315 – 0,0591 pH
32	$\text{NiO}_x + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2(x-1)\text{H}^+ + 2(x-1)\bar{e} = \text{NiFe}_2\text{O}_4 + (x-1)\text{H}_2\text{O}$ ; $x = 1,223$	0,668 – 0,0591 pH

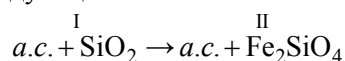
№ п/п	Электродная реакция	Равновесный потенциал, В или <i>pH</i> раствора
33	$2\text{NiO}_x + \text{SiO}_2 + 1,3x\text{H}^+ + 1,3x\bar{e} = \text{Ni}_2\text{SiO}_4 + 0,65x\text{H}_2\text{O}; x = 1,482$	$1,791 - 0,0591 \text{ pH}$
34	$2\text{NiO}_x + \text{SiO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Ni}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$2,554 - 0,1204 \text{ pH}$
35	$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{“FeO}_2\text{”} + 2\text{H}_2\text{O}$	$2,762 - 0,1182 \text{ pH}$
36	$\text{NiO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$3,449 - 0,1182 \text{ pH}$
37	$\text{“FeO}_2\text{”} + 4\text{H}^+ + \bar{e} = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$1,453 - 0,2364 \text{ pH}$

Как показывают расчеты, бор и никель термодинамически неустойчивы в водных средах при всех *pH* и потенциалах. Причем во всех областях преобладания, кроме I и II, где устойчив твердый гидрид  $\text{V}_{10}\text{H}_4$ , окисленный бор находится в растворе и практически не принимает участия в пассивации аморфного сплава. Таким образом, количественные соотношения кремния, железа и никеля в сплаве должны определять химическую и электрохимическую устойчивость аморфной ленты в водных растворах.

По стандартному химическому средству к кислороду в порядке возрастания можно составить следующий ряд [7]:  $\text{Ni} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Si}$ . Фактическое средство должно быть несколько скорректировано с учетом образования двойных оксидов ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), силикатных и шпинельных растворов, а также активностей компонентов в аморфном сплаве. Тем не менее, никель не является конкурентом железу и кремнию и не принимает индивидуального участия в процессах оксидной пассивации сплава: его недостаточно для образования сплошной пассивирующей пленки.

В кислых средах пассивационная пленка на аморфном сплаве 2НСП может представлять собой чистый  $\text{SiO}_2$ . Однако содержание кремния в сплаве недостаточно для образования сплошной пленки кремнезема (его содержание ниже 15 мас. % [7]), поэтому сплав будет подвергаться локальной коррозии с селективным переходом в раствор железа, никеля и бора.

В нейтральных и щелочных средах (до образования аниона  $\text{SiO}_3^{2-}$ ) схема первичной пассивации сплава 2НСП может быть следующей:



По аналогии с железокремнистыми сплавами [7], можно выделить возможные режимы процесса. Если концентрация кремния в сплаве превышает 15 мас. %, то его достаточно для образования сплошной пассивирующей пленки  $\text{SiO}_2$ . В этом случае процесс завершается на первой стадии. При реальной концентрации кремния в аморфной пленке порядка 5 мас. % (меньше 15 мас. %, но больше 3 мас. % [7]), кремния в сплаве хватает лишь на образование сплошной пленки  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , и процесс завершается на второй стадии.

Таким образом, химическая и электрохимическая устойчивость сплава 2НСП целиком определяется содержанием в нем кремния.

### Заключение

1. Построена диаграмма потенциал *E-pH* системы аморфный сплав 2НСП– $\text{H}_2\text{O}$  при 25 °С. Дан термодинамический анализ коррозионно-электрохимического поведения сплава в водных средах.

2. Показано, что в кислых средах первичная пассивационная пленка на сплаве 2НСП представляет собой чистый кремнезем и не может быть сплошной. Это область локальной коррозии. В нейтральной и щелочной средах сплав может быть полностью запассивирован с образованием оксидной пленки  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Никель и железо могут дополнительно локально входить в пассивирующий слой в виде  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ ,  $[\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{NiFe}_2\text{O}_4]_{\text{ш}}$ .

### Литература

1. Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
2. Люборгский, Ф.Е. Аморфные металлические сплавы / Ф.Е. Люборгский. – М.: Металлургия, 1987. – 584 с.

3. Золотухин, И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов / И.В. Золотухин. – М.: Металлургия, 1986. – 176 с.
4. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные стали / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. – М.: Металлургия, 1986. – 359 с.
5. Стрюков, А.В. Сравнительный анализ коррозионной стойкости ленты из аморфных и нанокристаллических сплавов в воздушной среде / А.В. Стрюков, Е.В. Шарлай, А.В. Рошин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2013. – Т. 13, № 1. – С. 211–213.
6. Куров, О.В. К определению поверхностных химических соединений при коррозии сплавов / О.В. Куров // Защита металлов. – 1998. – Т. 34, № 3. – С. 237–244.
7. Тюрин, А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости твердых сплавов железа, хрома и никеля: монография / А.Г. Тюрин. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2011. – 241 с.
8. Могутнов, Б.М. Термодинамика сплавов железа / Б.М. Могутнов, И.А. Томилин, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1981. – Т. 3. – Кн. 1. – 472 с.
10. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
11. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
12. Тюрин, А.Г. Влияние анионов на коррозионно-электрохимическое поведение стали Ст.3 в сульфатных средах. Сообщение 1. Термодинамика / А.Г. Тюрин, А.И. Бирюков // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2013. – Т. 5, № 3. – С. 36–44.
13. Николайчук, П.А. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости медно-никелевых сплавов / П.А. Николайчук, А.Г. Тюрин // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2012. – Т. 48, № 4. – С. 398–412.

**Тюрин Александр Георгиевич** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической и физической химии, Челябинский государственный университет. 454001, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

**Шарлай Екатерина Валерьевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: sharlayev@rambler.ru

Поступила в редакцию 1 сентября 2016 г.

DOI: 10.14529/chem160405

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF CORROSION AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF THE AMORPHOUS 2NCP ALLOY

**A.G. Tyurin**<sup>1</sup>

**E.V. Sharlay**<sup>2</sup>, sharlayev@rambler.ru

<sup>1</sup> Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation

<sup>2</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The electrochemical equilibrium  $E$ - $pH$  diagram of the amorphous 2NCP alloy has been constructed. Participation features of the alloy components in corrosion and electrochemical processes have been analyzed.

*Keywords: amorphous metal alloy based on iron, the  $E$ - $pH$  diagram, chemical and electrochemical stability.*

**References**

1. Sudzuki K., Fudzimori H., Hasimoto K. *Amorfnye metally* [Amorphous Metals]. Moscow, 1987. 328 p.
2. Ljuborgskij, F.E. *Amorfnye metallicheskie splavy* [Amorphous Metal Alloys]. Moscow, 1987. 584 p.
3. Zolotuhin I.V. *Fizicheskie svoystva amorfnykh metallicheskih materialov* [Physical Properties of Amorphous Metal Materials] Moscow, 1986. 176 p.
4. Tomashov N.D., Chernova G.P. *Teoriya korrozii i korroziionnostoykie konstruksionnye stali* [The Theory of Corrosion and Corrosion-resistant Constructional Steels] Moscow, 1986. 359 p.
5. Stryukov A.V., Sharlay E.V., Roshchin A.V. [Comparative Analysis of Corrosion Resistance of Ribbons from Amorphous and Nanocrystalline Alloys in Air Environment]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2013, vol. 13, no. 1, pp. 211–213. (in Russ.)
6. Kurov O.V. [Determination of Surface Chemical Compounds in The Corrosion of Alloys]. *Protection of Metals*, 1998, vol. 34, no. 3. pp. 237–244. (in Russ.)
7. Tyurin A.G. *Termodinamika khimicheskoy i elektrokhimicheskoy ustoychivosti tverdykh splavov zheleza, khroma i nikelya: monografiya* [Thermodynamics of Chemical and Electrochemical Stability of Hard Alloys of Iron, Chromium and Nickel: Monograph]. Chelyabinsk, Chelyab. St. Univ. Publ., 2011. 241 p.
8. Mogutnov B.M. *Termodinamika splavov zheleza* [Thermodynamics of Iron Alloys]. Moscow, Metallurgy, 1984. 208 p.
9. Glushko V.P. (Ed.) *Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv: spravochnik* [Thermodynamic Properties of Individual Substances: The Manual] Moscow, Science, 1981. vol. 3. 472 p.
10. Suhotin A.M. *Spravochnik po elektrokhimii* [Handbook of Electrochemistry]. Leningrad, Chemistry, 1981. 488 p.
11. Lur'e Ju.Ju. *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [The Manual on Analytical Chemistry]. Moscow, Chemistry, 1979. 480 p.
12. Tyurin A.G., Birjukov A.I. [Influence of Anions on The Corrosion-electrochemical Behavior of Steel St.3 in Sulphate Media. Report 1. Thermodynamics]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2013. vol. 5, no. 3. pp. 36–44. (in Russ.)
13. Nikolaychuk P.A., Tyurin A.G. Thermodynamics of Chemical and Electrochemical Resistance of Copper-nickel Alloys. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces (Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov)*, 2012. vol. 48, no. 4. pp. 398–412. DOI: 10.1134/S2070205112040132.

*Received 1 September 2016*

---

**ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ**

Тюрин, А.Г. Термодинамический анализ коррозионно-электрохимического поведения аморфного сплава 2НСП / А.Г. Тюрин, Е.В. Шарлай // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 4. – С. 38–44. DOI: 10.14529/chem160405

**FOR CITATION**

Tyurin A.G., Sharlay E.V. Thermodynamic Analysis of Corrosion and Electrochemical Behaviour of the Amorphous 2NCP Alloy. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 4, pp. 38–44. DOI: 10.14529/chem160405

---