

УДК 546.57.641.665

Лідія БОЙЧИШИН, Мирослава КОВБУЗ, Оксана ГЕРЦИК, Богдан КОТУР

**ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ РЕАКЦІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА
НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ ЕЛЕКТРОДІВ Fe–Nb–V,
ЛЕГОВАНИХ Y, Gd, Tb АБО Dy**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com*

Оцінено електрохімічну активність зразків аморфних металевих сплавів (АМС): Fe₈₄Nb₂V₁₄, Fe₈₂Nb₂V₁₄Y₂, Fe₈₂Nb₂V₁₄Gd₂, Fe₈₂Nb₂V₁₄Tb₂, Fe₈₂Nb₂V₁₄Dy₂ у 5,0 М водному розчині КОН. Виявлено, що всі досліджувані зразки під час циклічної вольтамперометрії у водних розчинах КОН за температур (293–313) К є стабільними. Найбільш корозійностійким є АМС Fe₈₂Nb₂V₁₄Tb₂.

Встановлено двостадійність процесу корозії сплавів Fe₈₄Nb₂V₁₄, Fe₈₂Nb₂V₁₄Tb₂ і Fe₈₂Nb₂V₁₄Dy₂. Показано, що захисні шари легованих Tb і Dy сплавів після десятиразової анодної поляризації у 5,0 М водних розчинах КОН ущільнюються.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, струм корозії, потенціал корозії, енергія активації.

Вступ

Температура суттєво впливає на швидкість процесів хімічної, в тім і газової корозії металів [1–4]. З підвищенням температури процеси окиснення металів відбуваються значно швидше, незважаючи на зниження їхньої термодинамічної ймовірності. Характер впливу температури на швидкість окиснення металів виявляється температурною залежністю константи швидкості хімічної реакції (при кінетичному контролі процесу окиснення металів) або коефіцієнта дифузії (при дифузійному контролі процесу), яка виражається тим самим експоненціальним законом

$$k = Ae^{-E_a/RT},$$

де k – константа швидкості хімічної реакції або коефіцієнт дифузії; A – стала, що пов'язана зі стеричним фактором і кількістю зіткнень реагуючих груп; E_a – енергія (теплота) активації хімічної реакції або дифузії; R – газова стала; T – абсолютна температура.

У більшості випадків температура чинить суттєвий вплив на швидкість електрохімічної корозії металів, оскільки змінює швидкість дифузії, перенапругу електродних процесів, ступінь анодної пасивності, розчинність деполяризатора (наприклад, кисню) і вторинних продуктів корозії:

1) у процесі корозії металів у кисневмісних кислотах (наприклад, у розчинах сульфатної кислоти), яка відбувається з гідрогенною деполяризацією, підвищення температури електроліту знижує перенапругу виділення водню і простежується експоненційна залежність швидкості корозії від температури;

2) у процесі корозії металів у нейтральних електролітах, яка відбувається з кисневою деполяризацією, підвищення температури знімає перенапругу йонізації кисню, прискорює дифузію його до поверхні кородуючого металу, але зменшує розчинність;

3) у багатьох випадках вплив температури на швидкість електрохімічної корозії металу оцінюється зміною якості захисної плівки. Наприклад, швидкість корозії цинку в дистильованій воді при підвищенні температури від 50 °С зростає, доходить до максимуму, а потім різко знижується. Це пояснюється тим, що в області температур 50–95 °С на металі утворюється зерниста, погано прилягаюча до нього плівка вторинних продуктів корозії зі слабкими захисними властивостями, тоді як нижче і вище цієї температурної області формується щільна, добре прилягаюча до металу плівка з високими захисними властивостями;

4) внаслідок різного впливу підвищення температури на анодні і катодні електродні процеси електрохімічної корозії, на різних металах може дуже змінитися не тільки швидкість корозії, але й полярність електродів [4].

При 150 °С швидкість корозії алюмінію у дистильованій воді дорівнює $\approx 0,04$ г/(м²·доба), а при 200 °С вона становить 0,25 г/(м²·доба). Корозія в усіх цих випадках має рівномірний характер, пітинг не виявлений. Після витримки протягом декількох днів при вищих температурах (наприклад, при 275 °С) швидкість корозії зростає в 10–20 разів. Корозія проходить безпосередньо вздовж границь зерен, спричиняючи швидке руйнування металу [5].

Враховуючи те, що сплави на основі заліза, які містять РЗМ є перспективними електродними матеріалами для електрохімічного виділення водню з лужних розчинів, ми дослідили вплив температури реакційного середовища на антикорозійну тривкість аморфних сплавів Fe–Nb–В (РЗМ), що має важливе значення для використання в електрокаталізі.

Матеріали та методика дослідження

Об'єктами дослідження були стрічкові аморфні металеві сплави такого складу: Fe₈₄Nb₂B₁₄, Fe₈₂Nb₂B₁₄Y₂, Fe₈₂Nb₂B₁₄Gd₂, Fe₈₂Nb₂B₁₄Tb₂, Fe₈₂Nb₂B₁₄Dy₂, одержані методом гартування з рідкого стану в атмосфері гелію (*melt spinning*) (швидкість охолодження розплаву 10⁶ К/с).

Для дослідження зміни корозійної стійкості стрічки АМС в агресивних середовищах різної температури використовували метод вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі з автоматичною розгорткою в часі заданого потенціалу поверхні металу. Вольтамперометричні вимірювання проводили в термостатованій комірці при температурі (293–313) К за допомогою приладу Potentiostat type EP 20A за триелектродною схемою. Робочим електродом була пластинка з досліджуваного аморфного матеріалу площею 0,15 см², електрод порівняння – насичений каломелевий, допоміжний – платинова пластинка площею 2 см². Поляризаційні криві розчинення АМС – електродів знімали у водному розчині КОН з концентрацією 5,0 моль/л зі швидкістю розгортки потенціалу 50 мВ/с. Розрахунок електрохімічних параметрів корозії аморфних сплавів проводили за рівнянням Тафеля:

$$\eta = a + b \lg i.$$

Результати експерименту та їх обговорення

Підвищення температури корозійного середовища прискорює дифузійний рух йонів OH^- до поверхні електрода, що сприяє їхньому концентруванню на металевій поверхні. Окиснення поверхні електрода внаслідок електрохімічної реакції зумовлює також формування щільних окисно-гидроксидних захисних шарів, під якими відбувається пасивація металевої поверхні [6–8]. Однак підвищення температури середовища також може спричинити, у випадку надлишкової кількості йонів OH^- , локальне розчинення нерозчинних оксидів унаслідок перетворення їх у розчинні гідроксосполуки. У цьому випадку антикорозійна тривкість АМС-електродів знижується, що зумовлює приріст струмів корозії при малих відхиленнях потенціалів корозії. Це стосується не тільки кисневмісних сполук базового металу Fe, а також й металевих легуючих добавок Nb та РЗМ [9–11].

Результати корозійних досліджень аморфних металевих сплавів у 5,0 М водному розчині КОН, як зображено на рис. 1–3 та у табл. 1, засвідчують, що в сильнолужних середовищах унаслідок десятиразової поляризації в межах $-1,0$ В до $+1,0$ В усі зразки зберігають корозійну стійкість. Найменші густини струмів корозії спостерігаються на АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Tb}_2$ і становлять $(0,11 \pm 0,26) \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$.

Треба звернути увагу на електрохімічні характеристики аморфних сплавів, які були зафіксовані на вольтамперограмах, знятих у розчинах, збагачених молекулярним киснем. Потенціали корозії цих АМС-електродів унаслідок одноразової анодної поляризації зсуваються в анодний бік на $0,1$ В, набуваючи значень $-(0,67 \pm 0,63)$ В. Десятиразова поляризація електродів приводить до стабілізації значення $E_{\text{кор}}$, які для електрода $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$ становлять $-0,67$ В, а для легованих РЗМ – $-0,62$ В (див. табл. 1).

Як відомо, з підвищенням температури агресивного середовища зростає дифузія йонів у приелектродному шарі. Це пояснює окиснення поверхні АМС-електродів, що описується незначним зсувом потенціалів корозії в анодний бік (рис. 1–3, табл. 1).

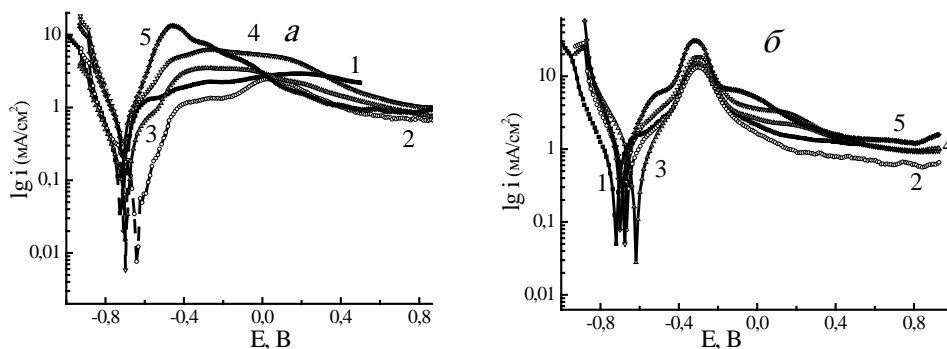


Рис. 1. Початкові поляризаційні криві (а) та після десятиразової анодної поляризації (б) $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$ -електрода у 5,0 М водному розчині КОН при різних температурах: 1 – 293 К; 2 – 293 К, розчин насичений O_2 ; 3 – 298 К; 4 – 303 К; 5 – 313 К.

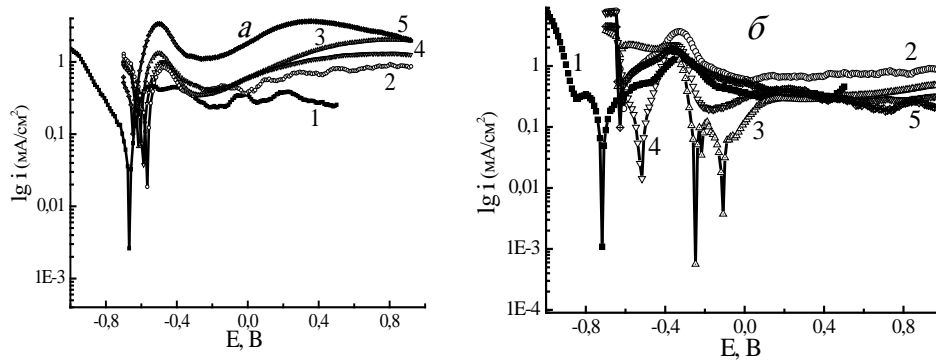


Рис. 2. Початкові поляризаційні криві (*a*) та після десятиразової анодної поляризації (*б*) $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Tb}_2$ -електрода у 5,0 М водному розчині КОН при різних температурах: 1 – 293 К; 2 – 293 К, розчин насичений O_2 ; 3 – 298 К; 4 – 303 К; 5 – 313 К.

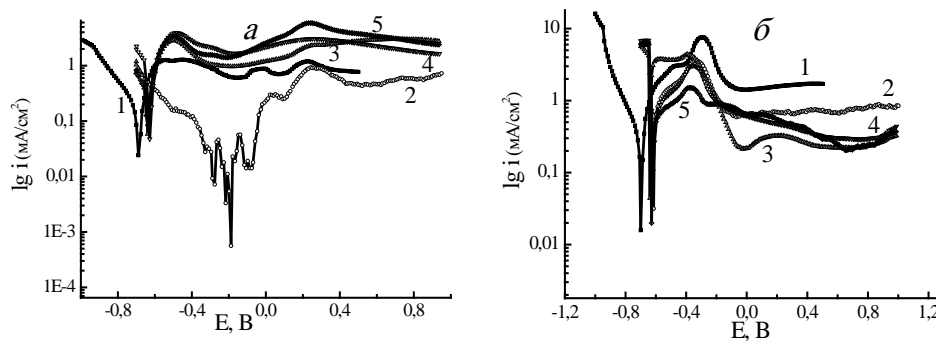


Рис. 3. Початкові поляризаційні криві (*a*) та після десятиразової анодної поляризації (*б*) $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Dy}_2$ -електрода у 5,0 М водному розчині КОН при різних температурах: 1 – 293 К; 2 – 293 К, розчин насичений O_2 ; 3 – 298 К; 4 – 303 К; 5 – 313 К.

На рис. 4, *a*, *б* зображено зміну $E_{\text{кор.}}$ та $i_{\text{кор.}}$ залежно від наявності легуючих елементів і багаторазового навантаження потенціалу. Для усіх досліджуваних сплавів збагачення агресивного середовища киснем підвищує їхню антикорозійну тривкість (рис. 4, *a*, крива 1,3). Потенціали корозії зсуваються в анодний бік. Збільшення кількості поляризаційного навантаження в деаерованому середовищі приводить до часткового руйнування захисних шарів, що зумовлює зсув $E_{\text{кор.}}$ у катодний бік, а $i_{\text{кор.}}$ зростає. Очевидно, приріст струмів корозії пов'язаний з виходом йонів феруму в розчин у вигляді розчинних гідроксосполук.

Легування аморфних металевих сплавів 2-ма ат.% РЗМ утруднює процеси йонізації поверхні АМС-електродів, тобто корозійна стійкість зростає завдяки практично повній нерозчинності оксидів РЗМ при кімнатній температурі.

Таблиця 1

Корозійні характеристики АМС-електродів при різних температурах 5,0 М водного розчину КОН (а-початкова поляризація, б-після десятиразової поляризації в межах (-1,0+1,0В))

Т. К	а		б	
	-E _{корр} , В	i _{корр} ·10 ⁵ , А/см ²	-E _{корр} , В	i _{корр} ·10 ⁵ , А/см ²
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄				
293	0,73	3,56	0,72	5,05
293 (розчин насичений O ₂)	0,64	0,77	0,67	7,93
298	0,70	1,57	0,62	2,78
303	0,70	0,59	0,68	5,05
313	0,71	2,03	0,70	7,81
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂				
293	0,68	1,3	0,73	5,61
293 (розчин насичений O ₂)	0,58	0,91	0,61	11,30
298	0,62	1,76	0,65	35,40
303	0,61	2,18	0,62	1,81
313	0,67	0,51	0,67	15,90
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂				
293	0,69	1,08	0,67	3,51
293 (розчин насичений O ₂)	0,55	3,15	0,61	10,90
298	0,62	6,55	0,62	54,70
303	0,56	0,43	0,61	3,20
313	0,66	0,10	0,59	0,40
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Tb ₂				
293	0,67	0,26	0,72	0,11
293 (розчин насичений O ₂)	0,57	1,85	0,61	10,70
298	0,62	6,74	0,64	46,10
303	0,59	3,77	0,52	1,42
313	0,65	9,92	0,63	9,69
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Dy ₂				
293	0,69	2,46	0,70	1,58
293 (розчин насичений O ₂)	0,53	2,86	0,62	3,16
298	0,64	5,81	0,64	4,40
303	0,63	4,70	0,62	10,50
313	0,64	8,39	0,63	1,98

При вибраних нами температурному інтервалі (293–313) К та швидкості сканування потенціалу 50 мВ/с у випадку Fe₈₄Nb₂B₁₄, Fe₈₂Nb₂B₁₄Tb₂ і Fe₈₂Nb₂B₁₄Dy₂ фіксуються дві стадії процесу корозії. З підвищенням температури агресивного середовища енергія активації корозійних процесів знижується, що свідчить про прискорення процесу окиснення в цілому і, зокрема, очевидно, частинне розчинення захисних оксидних шарів при (303–313) К у 5,0 М КОН, окрім тих щільних, які самочинно утворюються на ювенільній поверхні (див. табл. 2).

У випадку АМС, легованих Y та Gd, простежується низький енергетичний бар'єр корозії, який, практично, не залежить від температурного інтервалу (293–313) К і процес окислювального розчинення фіксується як одностадійний.

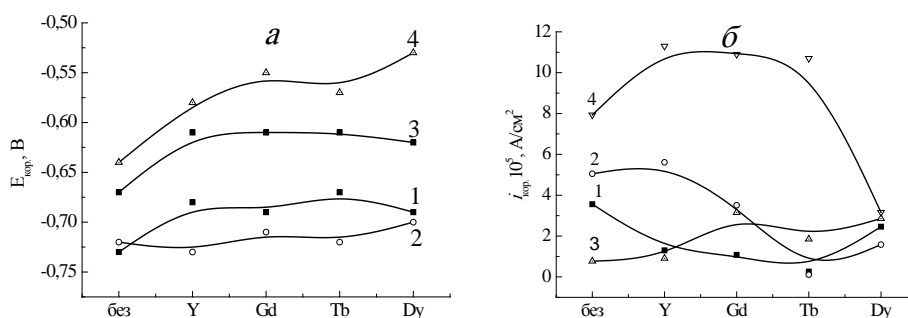


Рис. 4. Залежність потенціалу (а) та струму (б) корозії Fe–Nb–В–РЗМ-електродів у 5,0 М водному розчині КОН після першої (1, 3) та десятої анодної поляризації (2, 4) в межах (-1,0–1,0) В при $T = 293$ К.

Таблиця 2

Активіаційні характеристики корозійних процесів АМС у 5,0 М водному розчині КОН в інтервалі температур (293–313) К і багаторазовій поляризації електрода

АМС	Температурний інтервал, К	E_a , кДж/моль	
		1 поляризація	10 поляризація
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	293–303	145,9	48,7
	303–313	85,6	28,5
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	293–313	33,1	15,2
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	293–313	33,8	93,3
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	293–303	276	225,0
	303–313	82,7	158,0
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	293–298	69,9	164,0
	303–313	47,8	142,0

Висновки

Нелегований сплав $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ має досить високу початкову протикорозійну тривкість у 5,0 М водному розчині КОН в інтервалі (293–303) К, яка внаслідок багаторазової поляризації знижується втричі.

Добавки ітрію підвищують швидкість розчинення. Легування 2 ат.% тербію або диспрозію підвищує антикорозійну тривкість АМС Fe–Nb–В–(РЗМ) приблизно в 3–5 разів, яка під час багаторазової поляризації підвищується.

За активіаційними параметрами визначено двостадійність процесу корозії сплавів $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ і $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$. Захисні шари легованих Tb і Dy сплавів після десятиразової анодної поляризації ущільнюються, про що свідчить збільшення енергії активації порівняно з початковою поляризацією електродів у 5,0 М водних розчинах КОН.

ЛІТЕРАТУРА

1. Улиг Г.Г., Реві Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
2. Герцик О., Ковбуз М., Беднарська Л. Вплив температури на корозійну стійкість аморфних металевих сплавів на основі алюмінію // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2009. – Вип. 50. – С. 312–316.
3. Green T., Britz D. Kinetics of the deuterium and hydrogen evolution reactions at palladium in alkaline solution // J. Electroanal. Chem. – 1996. - №412. – P. 59-66.
4. Флорианович Г. М., Лазоренко-Маневич Р.М. Роль компонентов раствора в процессах активного растворения металлов // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. – ВИНТИ. – 1990. – Т. 16. – С. 3–54.
5. Калужена С.А, Муратова С.А. Пассивация железа в слабощелочном растворе при различных температурах и гидродинамических условиях // Вестник ВГУ. Сер. Химия. – 2004. – № 1. – С. 50–54.
6. Беднарська Л.М., Герцик О.М., Ковбуз М.О. Вплив елементного складу аморфних металевих сплавів Fe–Me–Si–B на каталітичну активність у окисно-відновлювальних реакціях // Фіз. і хім. тв. тіла. – 2007. – Т.8. № 3. – С. 533–537.
7. Герцик О.М., Ковбуз М.О., Беднарська Л.М. Аморфізація та елементний склад металевих сплавів як антикорозійні чинники // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2001. - № 2. – С. 172–174.
8. Lysov V.I., Tsaregradskaya T.L., Turkov O.V. Determination of temperature and temporal interval of stability of structure and properties of multicomponent amorphous alloys // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics and Mathematics Sciences. – 2012. – Vol. 25(64), No 1. – P. 184–192.
9. Huilong Y., Yufu S. Microstructure and Properties of Fe-Based Coating on Column Surface Formed by High Frequency Induction Cladding, // J. Surf. Eng. Mater. Adv. Techn. – 2012. – Vol. 2 – P. 40–43.
10. Стрюков А. В., Галушко А. С., Рябухин А. Г. и др. Электрохимическое поведение аморфных сплавов на основе железа и кобальта в щелочном электролите // Вестник ЮУрГУ, Серия хим. – 2012. – Вып. 10. – С. 45–51.
11. Marzo F.F., Pierna A.R., Barranco J. et al. Optimization of the microstructure and corrosion resistance of Finemet type alloys in KOH solutions // J. Non-Cryst. Solids. – 2007. – Vol. 353. – P. 875–878.

SUMMARY

Lidia BOICHYSHYN, Oksana Hertsyk, Myroslava Kovbuz, Bogdan Kotur

INFLUENCE OF THE REACTION ENVIRONMENT ON ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF METALLIC ELECTRODES Fe–Nb–B DOPED BY Y, Gd, Tb OR Dy

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com

Electrochemical activity of samples of the amorphous metallic alloys (AMA): Fe₈₄Nb₂B₁₄, Fe₈₂Nb₂B₁₄Y₂, Fe₈₂Nb₂B₁₄Gd₂, Fe₈₂Nb₂B₁₄Tb₂, Fe₈₂Nb₂B₁₄Dy₂ in 5,0 M aqueous solution of potassium hydroxide was investigated. All samples after cyclic voltammetry in 5,0 M KOH aqueous solution at temperatures (293–313) °C are stable. The Fe₈₂Nb₂B₁₄Tb₂ alloy exhibits the highest corrosion resistance.

Two stages of corrosion of alloys $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ and $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ were determined. Protective layers of doped by Tb and Dy alloys after ten times anodic polarization in 5,0 M aqueous solution of KOH are packed.

Keywords: amorphous metallic alloys, corrosion current, corrosion potential, activation energy.

Стаття надійшла 26.06.2014.
Після доопрацювання 27.11.2014.
Прийнята до друку 15.01.2015.