

УДК 620.193.4

О.М. Герцик, М.О. Ковбуз, Б.Я. Котур, Л.М. Беднарська, Ю.О. Кулик

Вплив механічного розтягу на електрохімічні характеристики аморфних сплавів Fe-Me-Si-B

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

Методами циклічної вольтамперометрії, потенціометрії, рентгеноспектрального мікроаналізу та дифрактометрично вивчені структурні зміни і основні парціальні електрохімічні реакції, що протікають на поверхні аморфних сплавів на основі заліза. Досліджено вплив механічного навантаження на електрохімічні параметри корозії.

Ключові слова: аморфні сплави, механічний розтяг, електрохімічні характеристики.

Стаття постуила до редакції 27.02.2003; прийнята до друку 23.05.2003.

I. Вступ

Як відомо [1-3], для аморфних сплавів характерне явище структурної релаксації, тобто зміни взаємного розміщення атомів при збереженні аморфної структури, що призводить до зменшення енергії системи і переходу аморфного сплаву в стійкіший стан [4-6].

Зміна природи активних центрів, рельєфу та площі поверхні під час пластичної деформації суттєво впливає на протікання багатьох фізичних та хімічних процесів [7]. На корозію цей вплив здійснюється за двома механізмами. Перший полягає в тому, що під час неоднорідної деформації металу змінюється густина заряду електронного газу. Другий механізм характеризується тим, що зростає внутрішня енергія металу, а, отже, змінюється потенціальна енергія іонів.

Однак, в літературі обмежені дані, які б однозначно описували вплив розтягуючих навантажень на корозійну стійкість АМС. В ряді публікацій [3,8] приводяться експериментальні дані, які важко пояснити в рамках існуючих уявлень. Наприклад, корозійна стійкість аморфного сплаву $Ni_{49}Fe_{29}P_{14}B_6Al_2$, тобто нехромованого, в 3,5 М розчині NaCl під дією механічного напруження підвищується. Отже, дослідження корозійної стійкості АМС під дією розтягуючих механічних навантажень безперечно дозволить більш свідомо моделювати умови, в яких вони можуть використовуватись.

II. Методика експерименту

Для оцінки впливу механічного навантаження на електрохімічні характеристики аморфного сплаву був використаний метод циклічної вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі з автоматичною часовою розгорткою заданого потенціалу поверхні металу за трьохелектродною схемою [9,10]. Цей метод дозволяє реєструвати не тільки утворення та нагромадження продуктів електрохімічних процесів, але також і контролювати їх послідовні швидкі перетворення. Основні вимірювання проводились в 0,5 М водному розчині NaCl.

З метою визначення складу продуктів електрохімічних реакцій розроблена спеціальна вольтамперометрична методика з використанням скловуглецевого обертового дискового електроду [11], інертного стосовно досліджуваних розчинів і на поверхні якого не активується перетворення іонів заліза різного ступеня окиснення та їх сполук.

Механічне розтягуюче навантаження (одновісний розтяг) здійснювали розривною машиною типу РОП2. Стрічки сплавів $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ та $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ товщиною 30 мкм, шириною 3 мм навантажували із швидкістю 0,01 мм/с до граничного значення $3,8 \cdot 10^7$ кг/м². Під навантаженням витримували від 1 до 72 год.

Елементний склад поверхні стрічки АМС до та після навантаження оцінювали методом рентгеноспектрального мікроаналізу (PCM) [1]. Спектральний склад рентгенівського

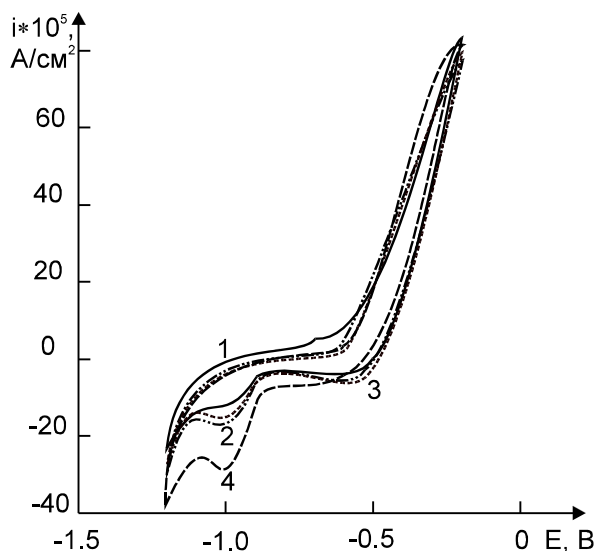


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ у 0,5М водному розчині NaCl без навантаження (1), після моментального (2), 2 годинного (3) та 72 годинного одновісного розтягу (4).

Таблиця 1

Залежність електрохімічних параметрів корозії $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ у 0,5М водному розчині NaCl від тривалості попереднього механічного розтягу

Тривалість розтягу, год	Цикл	$-E_{к},$ В	$i_{к} \cdot 10^5,$ А/см ²	$b_a,$ мВ	α_n	$i_0,$ А/см ²
без навантаження	1	0,800	1,8	96	0,607	$4,20 \cdot 10^{-9}$
	2	0,945	2,05	100	0,580	$1,60 \cdot 10^{-9}$
	11	0,980	4,0	66	0,879	$1,42 \cdot 10^{-11}$
	20	0,983	7,0	102	0,569	$4,57 \cdot 10^{-9}$
моментальний розтяг	1	0,640	3,8	67	0,866	$2,70 \cdot 10^{-9}$
	2	0,760	3,2	75	0,773	$1,27 \cdot 10^{-9}$
	11	0,980	8,2	336	0,173	$4,44 \cdot 10^{-6}$
	20	1,000	10,0	286	0,203	$3,03 \cdot 10^{-6}$
1	1	0,803	2,35	91	0,637	$3,46 \cdot 10^{-9}$
	2	0,903	2,2	150	0,446	$2,12 \cdot 10^{-8}$
	11	0,953	2,7	161	0,360	$7,25 \cdot 10^{-8}$
	20	0,988	4,2	82	0,707	$2,46 \cdot 10^{-10}$
1,5	1	0,710	2,2	104	0,558	$2,38 \cdot 10^{-8}$
	2	0,850	2,3	157	0,369	$1,02 \cdot 10^{-7}$
	11	0,970	13,0	256	0,227	$2,94 \cdot 10^{-6}$
	20	0,995	17,0	345	0,168	$9,50 \cdot 10^{-6}$
2	1	0,700	3,5	104	0,558	$4,18 \cdot 10^{-8}$
	2	0,730	4,5	200	0,290	$1,17 \cdot 10^{-6}$
	11	0,861	6,6	335	0,173	$5,05 \cdot 10^{-6}$
	20	0,869	7,4	219	0,276	$1,17 \cdot 10^{-6}$
7	1	0,915	2,8	135	0,430	$3,19 \cdot 10^{-8}$
	2	0,920	2,9	119	0,487	$1,29 \cdot 10^{-8}$
	11	0,950	5,5	145	0,400	$7,85 \cdot 10^{-8}$
	20	0,936	7,1	129	0,450	$5,01 \cdot 10^{-8}$
19	1	0,690	2,2	252	0,230	$1,42 \cdot 10^{-6}$
	2	0,795	2,7	255	0,227	$1,19 \cdot 10^{-6}$
	11	0,955	4,75	310	0,187	$2,18 \cdot 10^{-6}$
	20	0,960	6,0	352	0,165	$3,92 \cdot 10^{-6}$
72	1	0,710	2,9	195	0,245	$1,78 \cdot 10^{-6}$
	2	0,834	5,0	265	0,219	$2,15 \cdot 10^{-6}$
	11	0,985	12,0	580	0,100	$2,19 \cdot 10^{-5}$
	20	0,990	15,0	631	0,092	$3,12 \cdot 10^{-5}$

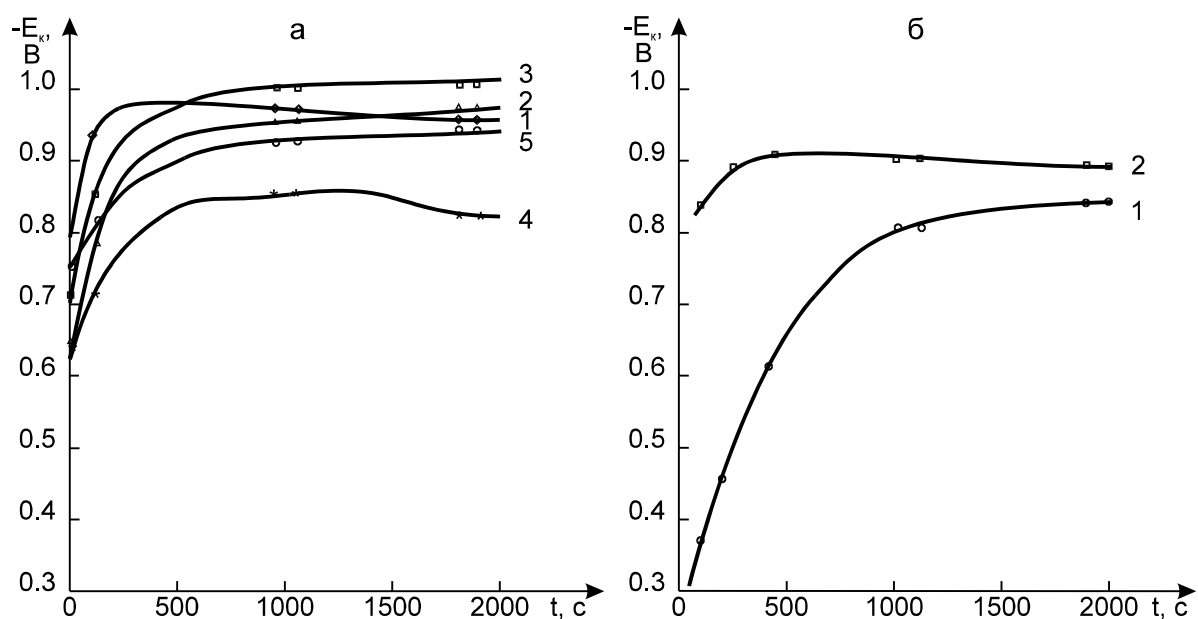


Рис. 2. Зміна потенціалу корозії $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ (а) та $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ (б) у 0,5М водному розчині NaCl без навантаження (1), після моментального (2), 1,5 годинного (3), 2 годинного (4) та 72 годинного (5) розтягу.

випромінювання аналізували дифракційним спектрометром DS-130С фірми НІТАСНІ.

III. Результати та їх обговорення

Більшість стрічкових аморфних сплавів можна зігнути і розігнути, не боячись їх руйнування, однак ступінь деформації при випробуваннях на розтяг дуже малий, оскільки зразок піддається сильно

локальованій деформації зсуву. Мала енергія руйнування, розрахована безпосередньо з кривої навантаження - деформація, показує, що справді аморфні сплави не є настільки пластичними, як це впливає з випробувань на згин. Прикладання розтягуючого механічного напруження підвищує вільний об'єм АМС і, відповідно, коефіцієнт дифузії атомів. Це явище може сприяти прискоренню різних як фізичних, так і хімічних процесів (кристалізації, анодного розчинення, утворення оксидної пасивної

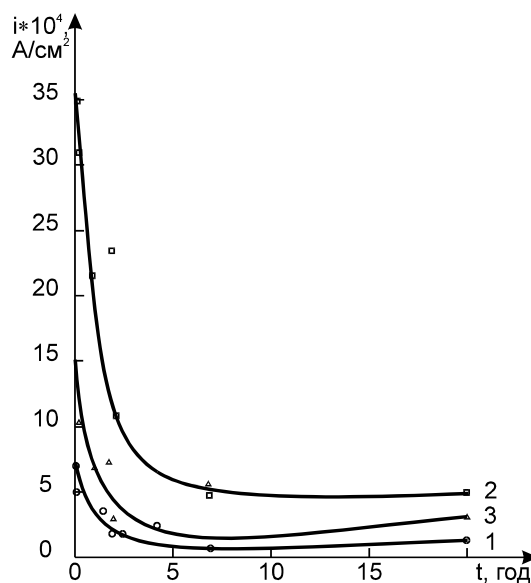


Рис. 3. Залежність швидкості стабілізації значень густини струму, що відповідають процесові окиснення $Fe^0 \rightarrow Fe^{2+}$ (1), $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (2), та відновлення сполук Fe^{3+} (3), від тривалості попереднього навантаження.

Таблиця 2

Визначений методом РСМ склад металевих компонентів (% ат.) у поверхневих шарах АМС, підданих попередньому механічному розтягу

АМС	Види навантаження	Fe	Ni	Mo	Cu	Nb
Fe _{78,5} Ni _{1,0} Mo _{0,5} Si _{6,0} B _{14,0}	без навантаження	78,50	1,00	0,50	-	-
	механічний розтяг	76,82	1,09	0,60	-	-
Fe _{73,1} Cu _{1,0} Nb _{3,0} Si _{15,5} B _{7,4}	без навантаження	73,10	-	-	1,00	3,00
	механічний розтяг	72,03	-	-	1,00	2,25

плівки і т.д.).

Порівняльний аналіз електрохімічних параметрів корозії у 0,5 М водному розчині NaCl АМС Fe-Me-Si-B з різними легуючими додатками, витриманих під навантаженням при різних навантаженнях та у відсутності останнього дозволяє оцінити вплив на корозійну стійкість цих сплавів механічного напруження. На поляризаційній кривій аморфного сплаву на основі Fe (рис. 1)

можна виділити кілька ділянок: тафелівську, максимуму і мінімуму струму, пасивації та перепасивації, що відповідають окремим стадіям електророзчинення поверхні. З допомогою розробленого в лабораторії методу окремого визначення іонів заліза [14] встановлено, що під час першої стадії (-0,8÷0,6В) утворюються сполуки заліза (II), а під час другої (>-0,58 В) – заліза (III). В процесі катодної поляризації поверхні спостерігається чіткий максимум катодного струму (-1,00 В), що відповідає відновленню сполук заліза (III).

Механічний розтяг (швидкість 0,01 мм/с) зразків аморфного сплаву Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} помітно впливає на характер електрохімічних перетворень на поверхні сплаву (рис. 1, табл. 1). Моментальний розтяг зразків АМС до межі розриву (навантаження 3,8·10⁷ кг/м²) посилено провокує появу нових центрів на поверхні, які піддаються активним корозійним перетворенням. Це приводить до зростання в 2 рази значень струмів корозії (i_к), що характеризують швидкість процесу. Збільшення часу експозиції стрічки при навантаженні 3,8·10⁷ кг/м² приводить до деякого зсуву потенціалу корозії (E_к) спочатку в катодний бік, а потім в анодний, до зменшення струмів ділянок поляризаційної кривої, що відповідають утворенню сполук Fe (II) та Fe(III), а також до збільшення струмів відновлення продуктів анодних процесів.

Кінетика зміни потенціалу корозії у 0,5 М водному розчині натрій хлориду в процесі циклічного сканування потенціалу також є неоднозначною (рис. 2). Очевидно, в момент руйнування зразка створюються умови утворення електрохімічно активних центрів. Під час витримання зразка під довготривалим навантаженням відбувається окиснення поверхні та

частковий перерозподіл неоднорідностей, внаслідок якого поверхня металу гомогенізується.

Після навантаження до 3,8·10⁷ кг/м² і витримання зразка при цьому ж фіксованому навантаженні до 2 годин значення E_к зсувається у катодний бік, а починаючи від 2 до 72 годинної експозиції – в анодний. Очевидно, відбувається окиснення та додаткова пасивація поверхні, а електрохімічні параметри її корозії практично наближаються до вихідних. Протікання поверхневих процесів зумовлює цю пасивацію та підвищення корозійного опору за рахунок утворення щільних оксидних плівок на ювенільній поверхні, яка утворюється в початковий період інтенсивного руйнування поверхневих шарів внаслідок механічного розтягу.

Із збільшенням тривалості витримання зразка під навантаженням швидкість стабілізації значень густини струму процесів розчинення та відновлення в цілому зменшується, що також свідчить про утворення на поверхні захисних поверхневих плівок (рис. 3).

Аморфний сплав Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4} виявився і корозійно стійкішим, а також і стійкішим до механічних навантажень, ніж Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} (рис. 2). Значення потенціалу корозії розтягнутого зразка є практично стабільним при циклічній поляризації поверхні. Отже, заміна Ni та Mo на Cu і Nb в складі АМС підвищує їхню механічну міцність.

Як показали результати рентгеноспектрального зондового мікроаналізу, механічний розтяг приводить не тільки до зміни рельєфу поверхні сплавів, але й до зміни їхнього елементного складу (табл. 2).

Деяке зменшення вмісту заліза, очевидно, можна пов'язати з дифузією до поверхні атомів елементів з меншим радіусом.

IV. Висновки

Одновісний розтяг аморфних сплавів Fe-Me-Si-B помітно впливає на параметри їхньої електрохімічної корозії. Дія механічного навантаження викликає зсув потенціалу корозії в катодний бік та підвищення струмів, що відповідають швидкості генерування

іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} . Під час тривалого релаксаційного періоду після зняття навантаження, внаслідок гомогенізації поверхні АМС, вплив останнього нівелюється, а електрохімічні властивості поверхневих шарів повертаються до вихідного стану.

Автори вдячні В.К. Носенкові (Інститут металофізики НАН України, м. Київ) за надані цікаві об'єкти та обговорення результатів дослідження.

Герцик О.М. – кандидат хімічних наук, асистент кафедри фізичної та колоїдної хімії;

Ковбуз М.О. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії;

Котур Б.Я. – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії;

Беднарська Л.М. – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії;

Кулик Ю.О. – інженер кафедри фізики металів.

- [1] А.П. Бровко, Р.П. Власенко. Взаимосвязь структуры в аморфном и кристаллическом состояниях // *Металлофизика*, **16**(1), сс. 3-17 (1994).
- [2] P. Kwapulinski, J. Rasek, Z. Stoklosa et al. Structural relaxation and crystallisation processes in $\text{FeCu}_1\text{XSi}_{13}\text{B}_9$ (X= Mo, Cr, Zr) amorphous alloys // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, **215-216**(2), pp. 334-336 (2000).
- [3] M.A. Popescu. Structural and electrochemical effects induced in metallic glasses by mechanical deformation // *J. of Non-Crystalline Solids*, **169**(1), pp. 155-159 (1994).
- [4] I. Akihisa. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // *Acta Materials*, **48**(1), pp. 279-306 (2000).
- [5] N.A. Mariano, C.A.C. Souza, J.E. May and S.E. Kuri. Influence of Nb content on the corrosion resistance and saturation magnetic density of FeCuNbSiB alloys // *Materials Science and Engineering A*, **90**(1), pp. 1-6 (2002).
- [6] T. Kulik. Nanocrystallization of metallic glasses // *J. of Non-Crystalline Solids*, **287**(1), pp. 145-161 (2001).
- [7] B. De Guillebon, M. Herry, G.Le Gal et al. Mechanical and magnetic properties of amorphous FeCrPC ribbons and wires // *Materials Science and Engineering*, **98**(3), pp. 539-542 (1988).
- [8] C.A. Pampillo. Influence loading on electrochemical characteristic of amorphous alloys $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{29}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Al}_2$ // *J. Materials Science*, **10**(6), pp. 1194-1999 (1975).
- [9] M.O. Kovbuz, O.M. Hertsyk, L.M. Bednarska. The peculiarity of adsorption of inorganic and organic nitrogen containing compounds on amorphous metal surfaces // *Adsorption, Science & Technology*, **17**(3), pp. 565-574 (1999).
- [10] T. Laitinen, B. Monahov, K. Salmi et al. Ring-disk electrode studies of soluble intermediates formed during the polarization of Pb in H_2SO_4 // *Electrochimica Acta*, **5**(5), pp.953-963 (1991).
- [11] Патент України №6717А. Спосіб визначення сумісно присутніх іонів заліза у водних розчинах і пристрій для їх реєстрації / М.О. Ковбуз, Х.Р. Горбачевська, І.М. Дмитрах, О.А. Єзерська, О.М. Білик // від 14.11.1994р.

O.M. Hertsyk, M.O. Kovbuz, B.Ya. Kotur, L.M. Bednarska, Yu.O. Kulyk

Influence Mechanic Loading on Electrochemical Characteristic of Amorphous Alloys Fe-Me-Si-B

Ivan Franko Lviv National University,
Kyryla and Mefodiya Str. 6, UA-79005 Lviv, Ukraine, o_hertsyk@yahoo.com

Main partial reactions, which carry on an iron-based amorphous alloys surface, as well as a stress effect on electrochemical corrosion parameters have been studied by cyclic voltammetry, potentiometry and diffraction spectrometry and X-ray spectrum probe microanalysis.