

Л.М. Бойчишин, О.М. Герцик, М.О. Ковбуз, Т.Г. Переверзева,
С.І. Мудрий, Б.Я. Котур

Електрохімічний синтез поверхневих оксидних шарів на аморфних металевих сплавах Fe-Nb-B-PЗМ

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

В результаті вольтамперометричних вимірів отримано електрохімічні характеристики аморфних металевих електродів Fe-Nb-B-PЗМ з нанесеними оксидно-гідроксидними шарами. Для формування захисних поверхневих шарів використовувалась методика постійного насичення розчину КОН киснем впродовж поляризації і оптимізації температури реакційного середовища. За обома методиками отримано стійкі кисневмісні захисні шари нерозчинні у 5 М водному розчині КОН при 313 К під час багаторазової циклічної поляризації.

Ключові слова: аморфні сплави на основі заліза, рідкісноземельні метали, рентгенівський енергодисперсійний мікроаналіз, гідроксооксиди металів.

Стаття поступила до редакції 09.06.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Температура суттєво впливає на швидкість процесів хімічної, в тому числі, і газової корозії металів. З підвищенням температури процеси окиснення металів протікають значно швидше, не дивлячись на зниження їх термодинамічної ймовірності. Характер впливу температури на швидкість окиснення металів описується температурною залежністю константи швидкості хімічної реакції (при кінетичному контролі процесу окиснення металів) або коефіцієнта дифузії (при дифузійному контролі процесу), яка виражається одним і тим експоненціальним законом:

$$k = A e^{-E_a / RT},$$

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

Суть температурного прискорення швидкості електрохімічної корозії металів полягає в зміні швидкості дифузії, перенапруги електродних процесів, ступеню анодної пасивності, розчинності деполіаризатора (наприклад, оксигену) і вторинних продуктів корозії.

В ряді випадків вплив температури на швидкість електрохімічної корозії металу оцінюється зміною якості захисної плівки. Так, наприклад, швидкість

корозії цинку в дистильованій воді при підвищенні температури від 50°C зростає, доходить до максимуму, а потім різко знижується. Це пояснюється тим, що в області температур (50 - 95) °C на металі утворюється зерниста, погано прилягаюча до нього плівка вторинних продуктів корозії з слабкими захисними властивостями. Нижче і вище цієї температурної області формується щільна, добре прилягаюча до металу, захисна плівка. Отже, підвищення температури анодних і катодних електродних процесів електрохімічної корозії на різних металах може суттєво змінити не тільки швидкість корозії, але й полярність електродів [1]. Електрохімічна корозія металевих електродів у різних реакційних середовищах тісно пов'язана з їх каталітичною активністю [2, 3].

Активність каталітичного процесу визначається швидкістю утворення і наступного перетворення поверхневих проміжних сполук. Існує припущення, що каталітичною активністю володіє якраз не чисте залізо, а оксиди заліза. Застосування оксидів зумовлюється тим фактом, що при високих анодних потенціалах вони є стійкими і виявляють високу електрокаталітичну активність [4, 5].

Питома поверхня електрокаталізатора має важливе практичне значення, тому розвиненню питомої поверхні, тобто збільшенню ступеня її дисперсності приділяють особливу увагу [6]. В цьому напрямку є актуальними дослідження оксидних шарів на аморфних металевих сплавах (АМС).

Ніобій, потенціал іонізації якого дорівнює

6,88 eV, легко піддається окисненню і підсилює формування поверхневих пасивуючих плівок. Додатки Nb також запобігають кристалізації АМС [7].

Дуже ефективний спосіб поліпшення антикорозійних, каталітичних властивостей сплавів – мікролегування рідкоземельними металами (РЗМ): церієм, ітрієм, лантаном, скандієм. Хімічна активність цих елементів особливо помітна при підвищених температурах. При нагріванні в кисні метали легко реагують з ним, утворюючи оксиди: R_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 (тільки Sc і Y за допомогою утворення захисної оксидної плівки є стійкими на повітрі, навіть до 1000°C). Рідкоземельні елементи частіше за все проявляють ступінь окиснення +3. Через це найбільш характерними є оксиди R_2O_3 – тверді, міцні і тугоплавкі сполуки спроможні з'єднуватися з водою і утворювати основи – $R(OH)_3$. Гідроксиди рідкоземельних металів малорозчинні у воді, адгезивні і сприяють захисту поверхні [8].

У зв'язку із перспективністю застосування залізних аморфних сплавів, як електрокаталітичних матеріалів, ми досліджували формування оксидно-гідроксидних шарів на сплавах $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ легованих 2 ат.% Y, Gd, Tb, Dy у лужному середовищі.

I. Матеріали та методи дослідження

Аморфні металеві сплави $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ отримані методом гартування з рідкого стану (надшвидкого охолодження розплавів з швидкістю 10^6 K/c) (*melt spinning*) в Інституті металофізики НАН України, м. Київ.

Вольтамперометричне дослідження проводили за допомогою приладу Potentiostat type EP 20A за трьохелектродною схемою: робочий електрод – пластинка з досліджуваного аморфного матеріалу

площею $0,40 \text{ cm}^2$, електрод порівняння – насичений каломелевий, допоміжний – платинова пластинка площею $2,0 \text{ cm}^2$. 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: $\eta = a + b \lg i$.

З використанням скануючого електронного мікроскопа РЕММА-102-02 проводили сканування поверхні зразка за спектром характеристичного випромінювання, лінії якого виявляють присутні хімічні елементи та проводили кількісний аналіз, локальність якого 1 мкм^2 .

II. Результати та обговорення

Ще в процесі формування стрічок АМС з розплаву на їх поверхні утворюються ультратонкі оксидні шари, однак, при високих температурах і у агресивних середовищах вони недостатньо захищають поверхню від корозії. Відомо [9], що збільшити щільність захисних оксидних шарів можна шляхом відпалу у кисневій атмосфері.

В рідких агресивних середовищах (5 М водний розчин КОН) такі оксиди здатні розчинятись. Надійніший захист поверхні для агресивних розчинів створюють електрохімічно. Нами синтезовані кисневмісні захисні шари безпосередньо у реакційному середовищі в кисневій атмосфері та при підвищених температурах.

Результати довготривалого руйнівного циклічного сканування потенціалу на АМС-електроди у 5 М водному розчині КОН у безкисневій атмосфері і при сталому тиску O_2 в електролізері при 293 К наведені в таблиці 1.

Різниця величин потенціалів корозії в деаерованому лужному розчині та насиченому

Таблиця 1

Корозійні характеристики АМС першого та десятого циклу сканування потенціалу із швидкістю 20 мВ/с в межах $(-1,0 \div +0,4)$ В.

АМС	$-E_{кор}$, В	$-E_{кор}(O_2)$, В*	ΔE , В	$i_{кор} \cdot 10^{-5}$, А/см ²	$i_{кор} \cdot 10^{-5}(O_2)$, А/см ^{2*}	$\Delta i \cdot 10^{-5}$, А/см ²
1 цикл						
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	0,73	0,74	0,01	3,56	0,77	-2,79
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	0,68	0,58	-0,10	1,30	0,91	-0,39
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	0,69	0,55	-0,14	1,08	3,15	2,07
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	0,67	0,57	-0,10	1,26	1,85	1,59
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	0,69	0,33	-0,36	2,46	2,86	0,40
10 цикл						
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	0,73	0,74	0,01	3,56	0,77	-2,79
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	0,68	0,58	-0,10	1,30	0,91	-0,39
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	0,69	0,55	-0,14	1,08	3,15	2,07
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	0,67	0,57	-0,10	1,26	1,85	1,59
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	0,69	0,33	-0,36	2,46	2,86	0,40

* – значення одержані у середовищі насиченому киснем (O_2)

$\Delta E = |E^*| - |E|$; $\Delta i = i^* - i$

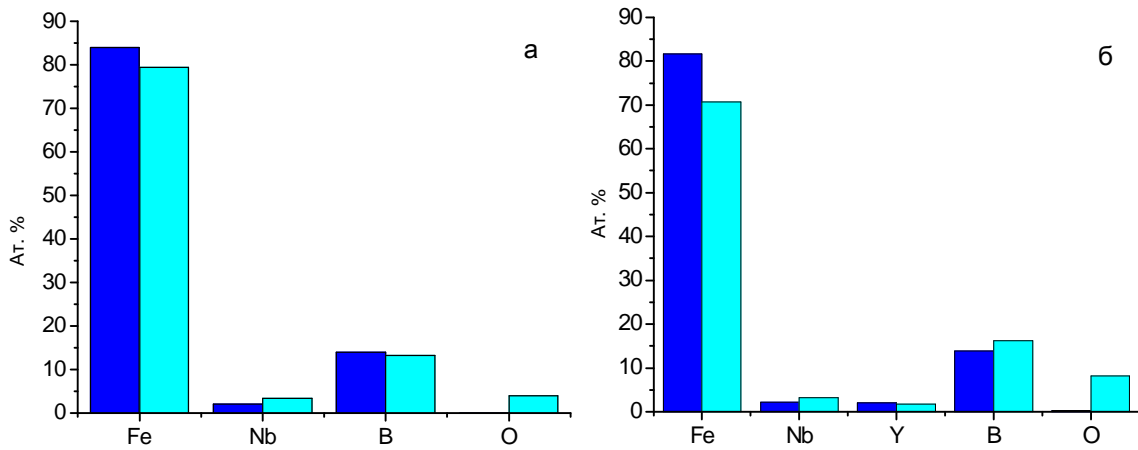


Рис. 1. Зміна елементного складу поверхні АМС-електродів за даними рентгенівського енергодисперсійного мікроаналізу: $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (а), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ (б) до і після 24-годинного витримання у 5М водному розчині КОН при $T = 273$ К.

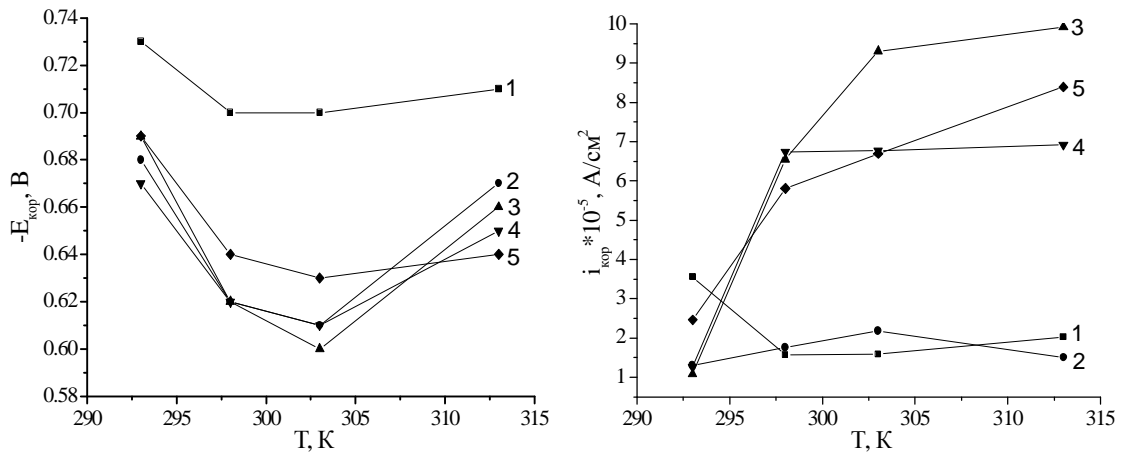


Рис. 2. Залежність потенціалів корозії ($E_{\text{кор}}$) та струмів корозії ($i_{\text{кор}}$) АМС системи Fe-Nb-B-РЗМ: 1- $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, 2- $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, 3- $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, 4- $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, 5- $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ від температури в деаерованому 5 М водному розчині КОН.

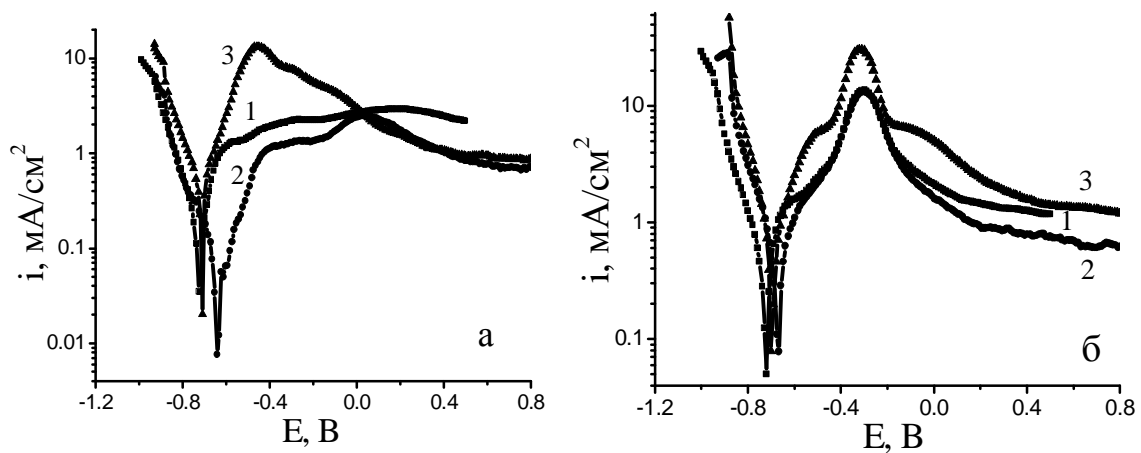


Рис. 3. Вольтамперні криві перших (а) та десятих (б) циклів АМС-електроду $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ у 5,0 М водному розчині КОН при різних температурах: 1 – 293 К; 2 – 293 (розчин насичений O_2); 3 – 313 К.

киснем свідчить про вищий ступінь пасивації поверхні у присутності кисню, практично, для всіх досліджуваних АМС. Особливо помітною ця різниця у АМС легованому диспрозієм. Ітрій ($4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$) не є рідкоземельним елементом, але його стандартний потенціал при 298 К $E_0 = -2,372$ В знаходиться між Ду (-2,35 В) і Тб (-2,39 В). У випадку Gd потенціал $E_0 = -2,40$ В. Отже, за значеннями стандартних потенціалів легуючі елементи близькі. Однак у сплавах із залізом ці елементи, окрім Y, підвищують струм корозії вже у першому циклі поляризації і особливо у 10 циклі. Після десятиразового сканування потенціалу струми корозії зростають також і на $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ – електроді із додатком 2 ат.% Y. Необхідно відмітити, що різниці між потенціалами корозії в присутності кисню під час багаторазового циклічного сканування залишаються дещо нижчими від зафіксованих у деаерованих розчинах.

Підчас 24-годинної витримки АМС-електродів у 5 М водному розчині КОН при $T=273$ К відбуваються кількісні зміни елементів у поверхневих шарах (рис.

1). За даними рентгенівського мікроаналізу на поверхні нелегованого зразка АМС вміст заліза зменшується на 5 ат.%, а ніобію – зростає на ~ 2 ат.% (рис. 1,а) і з'являється біля 4 ат.% оксигену. В присутності Y у сплаві простежується зниження вмісту Fe до ~ 7 ат.%, підвищення Nb на 2 ат.%, неметалів В – на 2 ат.% та О – на 7 ат.%, а відсоток Y не змінюється.

Іншим чинником швидкого створення оксидних захисних шарів на АМС-електродах є підвищення температури агресивного середовища. На рисунку 2 наведені залежності $E_{кор} = f(T)$ та $i_{кор} = f(T)$ АМС-електродів. В інтервалі температур (298 ÷ 303) К потенціали корозії легованих сплавів набувають найнижчих значень, а струми корозії – зростають, після чого стабілізуються.

Стабілізація струмів корозії при підвищених температурах агресивного середовища свідчить про повний перехід процесу розчинення металеві поверхні з дифузійно-кінетичної області у кінетичну. Струми визначають тільки швидкість

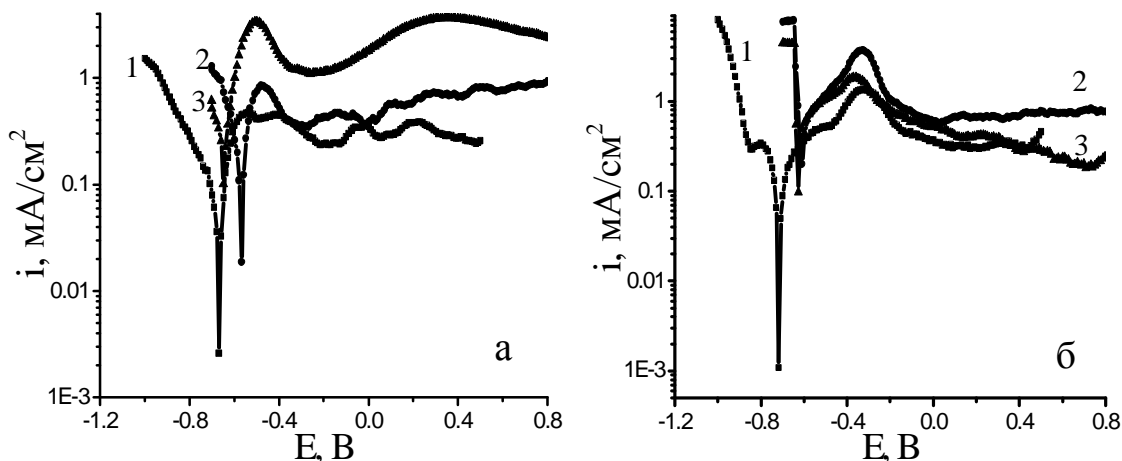


Рис. 4. Вольтамперні криві перших (а) та десятих (б) циклів АМС-електроду $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ у 5,0 М водному розчині КОН при різних температурах: 1 – 293 К; 2 – 293 (розчин насичений O_2); 3 – 313 К.

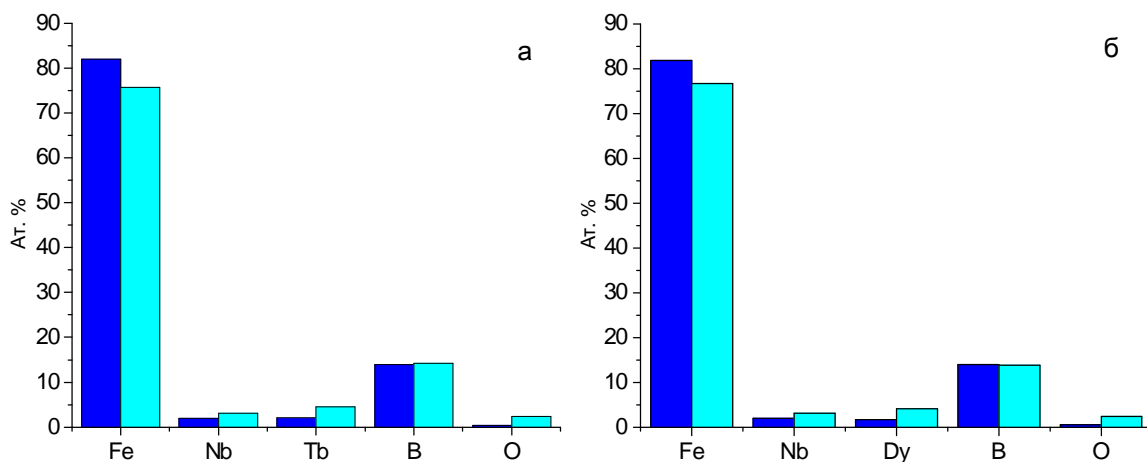
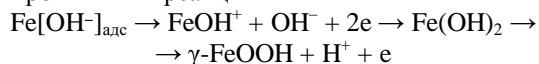


Рис. 5. Зміна елементного складу поверхні АМС-електродів за даними рентгенівського енергодисперсійного мікроаналізу: $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ (а), $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ (б) на ювенільних поверхнях і після циклічного сканування потенціалу в межах (-1,0÷+1,0) В у 5 М водному розчині КОН при $T = 313$ К

електрохімічних перетворень.

Порівнюючи результати обох способів нанесення оксидних шарів (в присутності O₂ і підігріву агресивного середовища) (рис. 3, 4) можна зробити висновок, що внаслідок насичення середовища киснем, вольтамперограма першого циклу, практично не змінюючи багатоступеневої форми, дещо зсувається в анодний бік.

Легування сплаву тербієм, нагрів розчину КОН до 313 К, а також десятикратне циклічне сканування потенціалу зумовлює появу широкого максимуму струму в межах (-0,3 ÷ -0,6) В, що відповідає електрохімічним реакціям



Основними стадіями пасивації АМС-електродів є утворення гідрсоксидів FeOOH, які в лужному середовищі переходять в оксоферати.

Результати рентгенівського енергодисперсійного мікроаналізу поверхні (рис. 5) АМС-електроду до і після поляризації в 5 М розчині КОН при 313 К підтверджують активування процесів окиснення заліза і переходу його в кисневмісні захисні шари. При цьому відбувається збагачення поверхні ніобієм та РЗМ, оксиди яких є нерозчинними в лугах і володіють високою адгезією до металевої поверхні.

Висновки

Методом вольтамперометрії з поляризацією АМС-електроду в межах (-1,0 ÷ +1,0) В встановлено, що пасивація поверхні відбувається з утворенням гідрсоксидів FeOOH при потенціалі -0,38 В, які в лужному середовищі переходять в оксоферати, що володіють хорошими пасиваційними властивостями та високою тривкістю в 5 М воному розчині КОН до 313 К.

Бойчишин Л.М. - кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету;

Герцик О.М. - кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету;

Ковбуз М.О. - кандидат хімічних наук, доцент, старший науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету;

Переверзева Т.Г. - аспірант кафедри фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету;

Мудрий С.І. - доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики металів фізичного факультету;

Котур Б.Я. - доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії хімічного факультету.

- [1] Г.М. Флорианович, Р.М. Лазоренко-Маневич, Итоги науки и техники. Сер. коррозия и защита от коррозии, 16, 3 (1990).
- [2] О. Герцик, Л. Бойчишин, Ковбуз М., Котур Б., Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 54(2), 383 (2013).
- [3] О.М. Герцик, Л.М. Бойчишин, В.К. Носенко, М.О. Ковбуз, пат. на корисну модель № 89419 Україна, ЛНУ ім. І. Франка, № u201310575, заявл. 02.09.2013, опубл. 25.04.2014(8).
- [4] Г.Л. Елизарова, Л.Г. Матвиенко, В.Н. Пармон, Кинетика и катализ 41(6), 839 (2000).
- [5] L. Bednarska, B. Kotur, M. Kovbuz, E. Lagiewka, J. Physics: Confer. ser. 29, 012033.5 (2007).
- [6] Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий Основы теоретической электрохимии. Практикум с электрохимии (Высшая школа, Москва, 1978).
- [7] О. Герцик, М. Ковбуз, Л. Беднарська, Б. Котур, І. Козак, Н. Кавчак, Фіз.-хім. механ. матер. Спец. вип. 3, 189 (2002).
- [8] В.М. Зуев, Термическая обработка металлов (Высшая школа, Москва, 1986).
- [9] Zhen Song, Dali Tan, Fei He, Xinhe Rao, Appl. Surf. Sci. 137, 142 (1999).

L.M. Boichyshyn, O.M. Hertsyk, M.O. Kovbuz, T.G. Pereverzeva,
S.I. Mudryi, B.Ya. Kotur

Electrochemical Synthesis of Surface Oxide Layers on the Amorphous Metallic Alloys Fe-Nb-B-REM

Ivan Franko National University of L'viv, Kirila and Mephodia Str. 6, UA-79005 L'viv, Ukraine,
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com

Electrochemical characteristics of the amorphous metallic electrodes Fe-Nb-B-REM with oxide-hydroxide layers have been obtained by voltamperometric investigation. During the process has been used regular saturation of КОН solution by oxygen for forming passive surface layers and also has been optimized temperature of the reaction environment. We got by both methods stable oxygencontaining passive layers nonsoluble in 5 M aqueous solution at 313 K and repeated cyclic polarization.

Keywords: amorphous alloys based on Fe, rare earth metals, x-ray energy-dispersing microanalysis, metallic hydroxooxides.