

УДК 546.3+541.138.2-001.8

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ
ПРИРОДНОЛЕГИРОВАННЫХ АМОРФНЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ $Fe_{78}P_{20}Si_2$, $Fe_{80.2}P_{17.1}Mo_{2.7}$
В СРЕДЕ 0,1М Na_2SO_4**

Козлова Ю.Ю., студентка гр. Л-115, I курс

Янкович Ф.Г., курсант гр.19-02, I курс

Научные руководители: Ильинова Т.Н., к.х.н., доцент (Воронежский
государственный медицинский университет им. Н.Н.Бурденко)

Канькиин С.В., к.ф.-м.н., преподаватель (Военно-воздушная академия
им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина)

г. Воронеж

Введение

Вследствие особенностей структуры аморфным сплавам (АС) свойственны высокие прочность, твердость, пластичность, величины которых существенно превышают достигаемые для конструкционных (кристаллических) металлических материалов. АС на основе железа являются магнитомягкими и характеризуются стойкостью к коррозии [1,2].

Коррозионный процесс заключается в реализации на одной металлической поверхности двух сопряженных процессов: анодного окисления металла и катодного восстановления окислителя (деполяризатора) [3-5]. Чаще всего в роли окислителя выступает растворенный кислород или ион гидроксония. В первом случае говорят о коррозии с кислородной, а во втором – с водородной деполяризацией. Природа деполяризатора определяется природой металлической поверхности, т.е. величиной перенапряжения восстановления кислорода или водорода и кислотностью коррозионной среды.

Скорость коррозионного процесса может определяться либо скоростью ионизации металла, либо восстановления деполяризатора. Это зависит от величины поляризации сопряженных анодного и катодного процессов. Чаще всего скорость ионизации металла и восстановления водорода определяется скоростью стадии переноса заряда, тогда как восстановление кислорода может сопровождаться и диффузионными ограничениями. Если при потенциале коррозии кислород на металлической поверхности восстанавливается в т.н. режиме предельного диффузионного тока, то скорость коррозии будет равна плотности предельного тока восстановления кислорода в данных условиях [5-7].

Коррозионную стойкость АС можно повысить введением элементов, которые способны образовать пассивирующую оксидную пленку на их поверхности. В этой связи представляют интерес природнолегированные АС, которые не требуют дорогостоящей имплантации соответствующих добавок.

Цель работы – выявить влияние легирующих добавок на коррозионную стойкость системы Fe-P-M (M: Mo, Si) в среде 0,1M Na₂SO₄ (pH=6,25) и сопоставить ее с коммерческим сплавом типа Файнмет.

Методика эксперимента

Аморфные сплавы состава Fe₇₈P₂₀Si₂, Fe_{80.2}P_{17.1}Mo_{2.7} были получены быстрым охлаждением расплавов соответствующего состава при скорости 10⁵-10⁶ K/c в виде лент толщиной 20-30 мкм.

Скорость коррозии металлических аморфных систем рассчитывали по изменению массы корродирующего образца во времени (гравиметрический метод) [3-6], и анализируя потенциодинамические *i*-E кривые [4-6]. Если при потенциале коррозии металлическая поверхность не переходит в пассивное состояние, то скорость коррозии, определенная вольтамперометрически, учитывает только растворение металла в активном состоянии. Напротив, гравиметрический метод, позволяющий рассчитать только среднюю в данном временном интервале скорость коррозии, учитывает возможное изменение скорости саморастворения за счет образования на поверхности металла фазовых слоев оксидов и/или гидроксидов металла [3].

В качестве среды был выбран «модельный» электролит (водный 0,1M раствор Na₂SO₄ - аналог промышленной среды, загрязненной SO₂). Основным деполяризатором в таких условиях является растворенный кислород. Скорость коррозии при этом может быть равна плотности предельного диффузионного тока восстановления кислорода, а, следовательно, практически не будет зависеть от состава металлической фазы. Однако в потенциодинамических условиях диффузионные ограничения при восстановлении кислорода вблизи бестокового потенциала металлической аморфной системы скорее всего не успевают сформироваться, а значит ток коррозии в таком случае определяется скоростью стадии переноса заряда. Сульфат-ионы, будучи практически инертными по отношению к поверхности исследуемых металлических систем, не влияют на скорость анодного процесса.

Электрохимические испытания проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке с неразделенным катодным и анодным пространством. Рабочие электроды – сплавы исследуемых аморфных систем. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, отделенный от рабочего пространства ячейки солевым мостом, заполненным насыщенным NH₄NO₃, что исключало попадание в рабочий раствор агрессивных в коррозионном отношении хлорид-ионов. Вспомогательный электрод – платиновый сетчатый. Потенциалы в работе приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. Потенциодинамические *i*,E – кривые получены с помощью потенциостата IPC-Comrast при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с в условиях свободной аэрации рабочего раствора. Подготовленный рабочий электрод помещали в ячейку с раствором, где выдерживали некоторое время до установления стационарного бестокового потенциала E₀. Затем рабочий электрод подвергали поляризации сначала в катодном направлении изменяя по-

тенциал на 50 мВ от E_0 , а затем в анодном направлении до регистрации заметных анодных токов. Незначительное смещение потенциала в катодном направлении с одной стороны позволило установить степень катодного контроля коррозионного процесса. С другой стороны малая катодная поляризация не приводила к заметному изменению состояния металлической поверхности. Установлено, что в выбранных условиях вблизи E_0 величина анодной и катодной поляризации весьма близки на всех исследуемых металлических образцах, следовательно скорость коррозии может быть оценена по анодной ветви поляризационной кривой, что гораздо удобнее. Определить скорость саморастворения аморфной металлической системы можно экстраполяцией линейного участка $E-\lg(i)$ зависимости на $E = E_0$. Однако, поскольку в скорость коррозии вклад вносят как анодная, так и катодная реакция, то определяемая таким образом величина имеет существенную погрешность. Учитывая данный факт, скорость коррозии в настоящей работе определяли по методу Мансфельда и Оулдема [8], позволяющему учесть вклад обоих процессов в общий коррозионный ток. Уравнение для расчета тока коррозии при этом имеет следующий вид:

$$i_k = R_p^{-1} \cdot \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_k} + \frac{1}{\Delta E_a} - \frac{z_a F}{2RT} \right)^{-1},$$

R_p – величина поляризационного сопротивления, определяемая по наклону начального участка экспериментальной $E-i$ кривой; β_a и β_k наклоны линейных «тафельных» участков $E-\lg i$ зависимости; z_a – количество электронов, участвующих в анодной реакции в данной области потенциалов

Результаты и обсуждение

Как видно из рис.1. рентгеновские дифрактограммы подтверждают аморфную структуру исходных образцов.

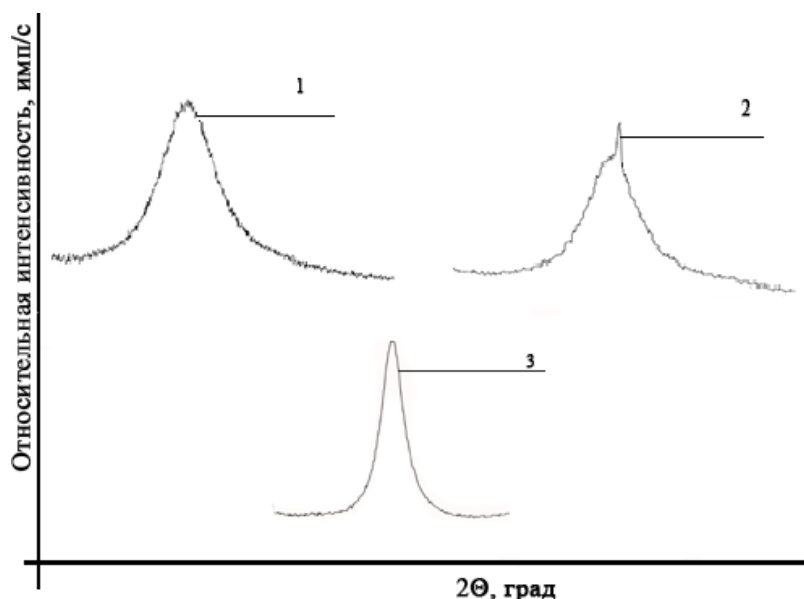


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма исходных АС:
 1 - $Fe_{78}P_{20}Si_2$, 2 - $Fe_{80.2}P_{17.1}Mo_{2.7}$, 3 - $Fe_{77}B_7Nb_{2.1}Si_{13}Cu_{0.9}$

Анодные поляризационные кривые на исследуемых аморфных металлических электродах представлены на рис.2.

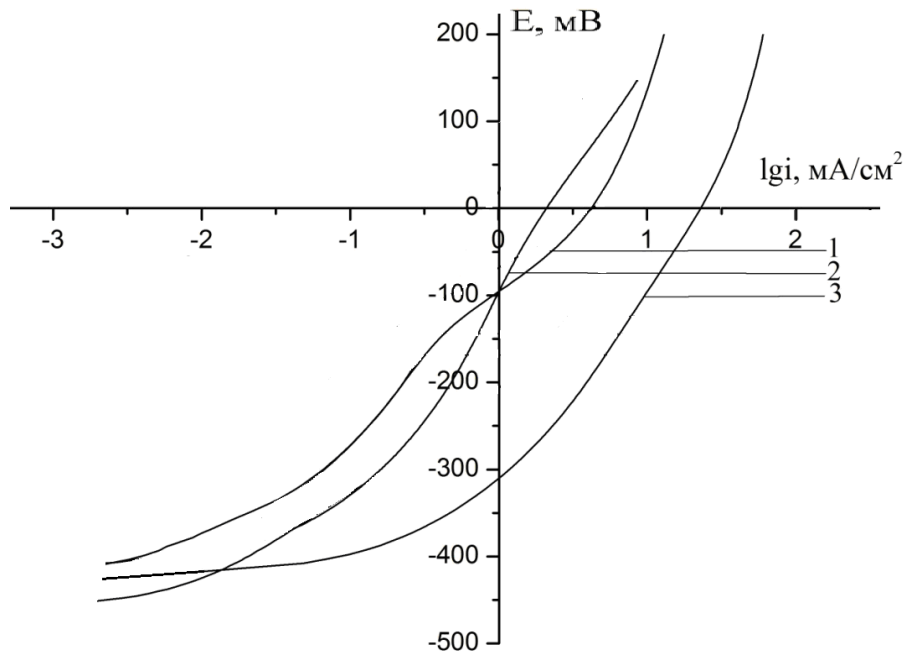


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые, полученные в водном 0,1М растворе Na_2SO_4 при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с на электродах из АС $\text{Fe}_{77}\text{V}_7\text{Nb}_{2.1}\text{Si}_{13}\text{Cu}_{0.9}$ – 1, $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$ – 2, $\text{Fe}_{80.2}\text{P}_{17.1}\text{Mo}_{2.7}$ – 3,

Результаты обработки потенциодинамических кривых (рис. 2) показывают, что минимальный коррозионный ток характерен для АС $\text{Fe}_{77}\text{V}_7\text{Nb}_{2.1}\text{Si}_{13}\text{Cu}_{0.9}$, скорости саморастворения АС $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$ и $\text{Fe}_{80.2}\text{P}_{17.1}\text{Mo}_{2.7}$ близки (табл. 1).

Таблица 1. Величина скорости коррозии образцов до (1) и после (2) выдержки при $t=25^\circ\text{C}$

АС	$\text{Fe}_{80.2}\text{P}_{17.1}\text{Mo}_{2.7}$	$\text{Fe}_{77}\text{V}_7\text{Nb}_{2.1}\text{Si}_{13}\text{Cu}_{0.9}$	$\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$
$i_{\text{корр}}$, мКА/см ²	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$

Результаты гравиметрических испытаний также свидетельствуют о более высокой стойкости к коррозии аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{V}_7\text{Nb}_{2.1}\text{Si}_{13}\text{Cu}_{0.9}$. Если сплав $\text{Fe}_{80.2}\text{P}_{17.1}\text{Mo}_{2.7}$ при его нахождении в растворе сульфата натрия разрушился через 216 часов после начала испытаний, образец $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$ разрушился через 384 часа, то $\text{Fe}_{77}\text{V}_7\text{Nb}_{2.1}\text{Si}_{13}\text{Cu}_{0.9}$ оставался устойчивым в течение 456 часов. Можно предположить, что кремний эффективнее молибдена защищает поверхность от коррозии вследствие большей диффузионной подвижности.

Максимальная скорость саморастворения металлической системы $\text{Fe}_{77}\text{V}_7\text{Nb}_{2.1}\text{Si}_{13}\text{Cu}_{0.9}$ (т.е изменение массы образца) наблюдается в первые 50 часов контакта с раствором (рис 3а, 3б), а при дальнейшем испытании уменьшается.

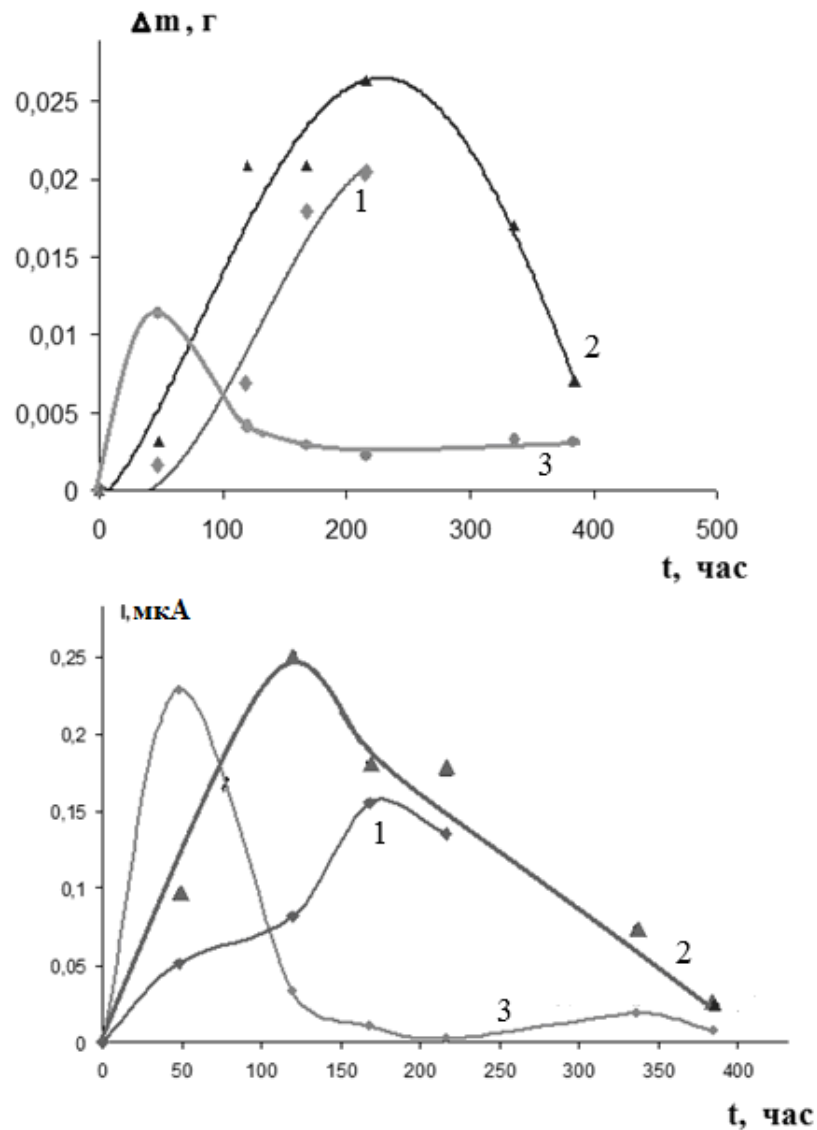


Рис.3. Изменение массы металлических образцов (а) и скорости их саморастворения (б) от времени контакта с раствором электролита: 1 - $\text{Fe}_{80.2}\text{P}_{17.1}\text{Mo}_{2.7}$, 2 - $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$, 3 - $\text{Fe}_{77}\text{B}_7\text{Nb}_{2.1}\text{Si}_{13}\text{Cu}_{0.9}$.

Это может быть связано с присутствием в аморфной металлической системе гораздо более электроположительных, чем железо, компонентов – меди и ниобия. Их наличие сначала ускоряет процесс саморастворения железа, что с одной стороны приводит к формированию поверхностного слоя сплава, обедненного железом. С другой, с увеличением времени контакта металлического образца с раствором на поверхности металла формируется прочная оксидная пленка, что уменьшает скорость саморастворения. Изменение массы двух других металлических систем вплоть до 200 часов контакта с раствором электролита, как и скорость саморастворения, увеличивается.

Можно полагать, что наличие ниобия в составе сплава препятствует росту зерна, тем самым стабилизируя аморфную структуру. Это определяет большую коррозионную устойчивость в виду отсутствия дефектов кристаллической структуры. Кроме того, введение добавок (в частности, меди) может

облегчать протекание катодного процесса и тем самым увеличивает анодный ток до величин, необходимых для пассивации. В результате этого на металлической поверхности формируется тонкая защитная пленка, препятствующая дальнейшему саморастворению металла.

Выводы

1. Установлено, что легирование феррофосфора кремнием предпочтительнее чем молибденом для защиты АС от коррозии, вследствие большей диффузионной подвижности первого.

2. Показано, что коммерческий АС $Fe_{77}V_7Nb_{2.1}Si_{13}Cu_{0.9}$ обладает большей стойкостью к коррозии среди исследованных сплавов, вследствие наличия в составе ниобия и меди, стабилизирующих аморфную структуру.

Список литературы

1. Иевлев, В.М., Ильинова, Т.Н., Канныкин, С.В., Бобринская, Е.В., Вавилова, В.В., Сериков, Д.В., Кушев, С.Б. Коррозионная стойкость некоторых аморфных металлических сплавов системы Fe-P-Me (Me=Si,Nb,Mo): эффекты состава, структурной релаксации, частичной кристаллизации и локальной деформации //Металлы. - №2. - 2019. – С.18-24.

2. Корниенков, Б.А., Вавилова, В.В., Симаков, С.В., Аносова, М.О. Магнитные свойства аморфных сплавов систем Fe-P-Si и Fe-P-Si-Mn-V-C, полученных из природно-легированного феррофосфора, и сплава типа 2HCP // Металлы. - № 4.- 2019. - С. 71-76

3. Флорианович, Г.М. Теоретические основы теории коррозии металлов в растворах электролитов в активном состоянии. М.: МХТИ, 1987. – 48с.

4. Коррозия и защита металлов : учебное пособие для вузов / О. В. Ярославцева [и др.] ; под научной редакцией А. Б. Даринцевой. — Москва : Юрайт, 2018. — 89 с.

5. Жуков, А.П., Малахов, Ф.И. Основы металловедения и теории коррозии. – М.: Высшая школа, 1991.- 192 с.

6. Кайдриков, Р.А., Журавлев, Б.Л., Виноградова, С.С., Назмиева, Л.Р., Исхакова, И.О. Электрохимические методы исследования локальной коррозии пассивирующихся сплавов и многослойных систем. 2013. Казань: КНИТУ. – 144с.

7. Михайловский, Ю.Н., Агафонов, В.В., Санько, В.А. Защита металлов.1977. Т. 13. №5. - С. 515-522.

8. Улиг, Г.Г. Коррозия и борьба с ней / Г.Г. Улиг, Р.У. Ревин. - Л.: Химия, 1989. - 344 с.