

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 620.193

ВЛИЯНИЕ ЕСТЕСТВЕННОГО СТАРЕНИЯ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ
АМОРФНЫХ СПЛАВОВ $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}\text{Nb}_1\text{Cu}_2$ НА КОРРОЗИОННОЕ
ПОВЕДЕНИЕ В КИСЛЫХ СУЛЬФАТНЫХ СРЕДАХ

© 2009 г. В. Г. Маклецов, О. М. Калунникова*

Удмуртский государственный университет, Ижевск

*Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

e-mail: mvk@uni.udm.ru

Поступила в редакцию 18.04.2007 г.

Исследовано влияние естественного старения на электрохимическое и коррозионное поведение аморфного сплава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}\text{Nb}_1\text{Cu}_2$ в кислых сульфатных средах. Форма поляризационной кривой подобна форме кривой для сплава, термообработанного при температуре 400°C . Старение привело к охрупчиванию сплава и потере способности к пайке с использованием кислотных флюсов.

PACS: 82.45.Yz

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные сплавы на основе железа, полученные закалкой из расплава в виде лент толщиной до нескольких десятков микрон, находят широкое применение. Они характеризуются неравновесной структурой и склонностью к кристаллизации, поэтому актуальна проблема стабильности их аморфной структуры и свойств. В [1] исследовались структура и свойства аморфных сплавов $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_{13}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ и $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{20}\text{Si}_5\text{B}_{14}$ в исходном состоянии (после получения) и после хранения при комнатной температуре в течение 17 лет. Показано, что на верхней границе климатических температур ($193\text{--}423\text{K}$) кристаллизацию и изменение свойств сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_{13}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ следует ожидать через несколько десятков лет, а сплава $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{20}\text{Si}_5\text{B}_{14}$ – через несколько лет.

В работе исследовано влияние старения на воздухе при комнатной температуре на электрохимическое поведение сплавов $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}\text{Nb}_1\text{Cu}_2$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Потенциодинамические поляризационные кривые снимали на потенциостатах П15848 и ПИ-50 с программатором ПР-8 и платой сопряжения ЛА-70. Скорость изменения потенциала: от 1 до 10 мВ/с. Использовали 0,5М сульфатный раствор ($\text{Na}^+ + \text{H}^+$) в интервале pH 0,5–3, полученный смешением растворов серной кислоты и сульфата натрия. Измерения проводили относительно хлоридсеребряного электрода сравнения в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 на воздухе. Рабочим электродом служила аморфная лента промышленного сплава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}\text{Nb}_1\text{Cu}_2$. Ленту толщиной 10 мкм получали по стандартной технологии: нагрев расплава выше

температуры плавления (1100°C) на $50\text{--}100^\circ\text{C}$ и быстрое охлаждение на вращающемся медном водоохлаждаемом барабане. Исследовались контактная и оборотная стороны. Лента хранилась в сухом помещении при комнатной температуре. Рабочая площадь электрода около 1 см^2 . Нерабочую сторону изолировали полистироловым лаком. Перед исследованием образцы катодно поляризовали 5 мин. Для удаления закристаллизованного поверхностного слоя использовали стандартные электрополирующие растворы ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CrO}_3$) для нержавеющей стали [2]. Ленту отжигали при 550°C в течение часа и остаточном давлении $10^{-2}\text{--}10^{-3}$ мм. рт. ст. После отжига образцы исследовали на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ излучении для контроля нанокристаллизации. Толщина анализируемого слоя была около 6 мкм.

Распределение компонентов по глубине поверхностных слоев ($100\text{ \AA}$) и их химическое состояние исследовались методами рентгено-электронной и оже-спектроскопии. Рентгеноэлектронные спектры возбуждались $\text{MgK}\alpha$ излучением ($h\nu = 1253,6\text{ эВ}$) на спектрометре ЭС-2401. Вакуум в камерах спектрометра составлял $10^{-3}\text{--}10^{-7}$ Па. Очистку и постоянное травление образцов осуществляли бомбардировкой ионами Ar^+ . Скорость травления $10\text{ \AA/мин}$. Анализировались O1s, Fe2p, Si2p, B1s, Nb3d, Cu2p линии.

Оже-спектральный анализ состава поверхности проводился на спектрометре JAMP-10S

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный сплав. Рентгеноэлектронный анализ показал наличие на поверхности исходного сплава слоя толщиной порядка 10 нм с составом, отлич-

Таблица 1. Состав поверхностных слоев сплавов $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}\text{Nb}_1\text{Cu}_2$ (ат. %)

Обработка	Сторона	D, нм	Состав поверхностного слоя, ат. %					
			O	Fe	Si	B	Nb	Cu
Исходный	Свободная	5	53.0	34.5	5.5	3.5	2.0	1.5
		10	34.5	42.5	6.0	12.5	2.5	2.0
	Контактная	5	55.5	23.5	9.8	4.5	2.4	4.2
		10	35.8	40.7	5.0	13.0	1.4	4.0
Состаренный сплав*	Свободная, матрица	5	55.8	18.2	18.5	3	сл.	4.5
		5	43.3	34.5	14.7	сл	сл	7.4
	Свободная, включения	5	65.8	11.3	18.2	3.7	0.8	0.3
		10	65.3	9.3	17.3	6.2	1.5	0.4

* – оже-анализ; D – глубина слоя, нм.

Таблица 2. Кинетические параметры коррозионного процесса сплава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}\text{Nb}_1\text{Cu}_2$

Образец	b_k	$\frac{\partial \lg i_k}{\partial \text{pH}}$	b_a	$\frac{\partial \lg i_a}{\partial \text{pH}}$	$\frac{\partial \lg i_{\text{кор}}}{\partial \text{pH}}$
Исходный, свободная	0.12	0.55	0.04–0.08	0.25	0.15
Исходный, контактная	0.12	0.55	0.03–0.06	0.45	0.15
Состаренный, свободная	0.12–0.18	0.42	0.03–0.06	0.35	0.4
		0.5		(0.1–0.8)	
Электрополированный	0.17	–	0.075	–	–

ным от объемного (табл. 1). Кроме основных компонентов сплава в состав слоя входят кислород в виде оксидов и азот в виде нитрида бора, причем на контактной стороне азот проникает на большую глубину, чем на свободной. Содержание меди на контактной стороне почти на порядок выше, чем на свободной, а содержание бора и ниобия примерно в два раза ниже.

Топография поверхности рентгеноаморфного сплава $\text{Fe}_{76.1}\text{Si}_{13.8}\text{B}_{6.1}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ исследовалась в [3] методом атомно-силовой микроскопии. Поверхность обеих сторон ленты полностью закристаллизована, за исключением небольших областей 200–500 нм. Размеры зерна на контактной стороне больше, чем на свободной (~50 нм и ~25 нм, соответственно). С удалением от внешней поверхности уменьшались количество и размеры кристаллических включений, а также концентрация кислорода.

На рис. 1 приведены поляризационные кривые исследуемого сплава. На анодных кривых, на контактной и на свободной стороне видно по одному участку активного растворения сплава.

Потенциал свободной коррозии для контактной стороны выше, чем для свободной. Это связано с большим содержанием кремния на контактной стороне, формирующим защитный слой оксида SiO_2 . Кинетические параметры для катодного и анодного процесса представлены в табл. 2. Катодные процессы протекают одинаково как на свободной, так и на контактной стороне.

Анодные процессы существенно различны: на свободной стороне выше поляризационные наклоны, ниже порядок по гидроксид-ионам. Причиной этого является меньшее содержание меди, бора и кремния на свободной стороне (табл. 1).

Сплав после 10 лет хранения в эксикаторе при комнатной температуре. Через 10 лет хранения изменились механические свойства: сплав стал хруп-

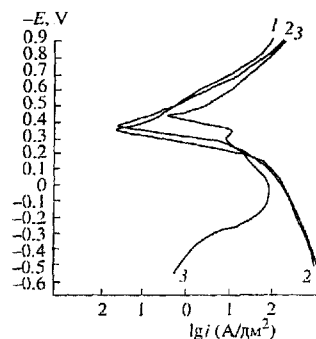


Рис. 1. Поляризационные кривые в 0.5 М серной кислоте исходного сплава: 1 – контактная, 2 – оборотная, 3 – контактная после естественного старения.

ким и потерял способность к кислотно-флюсовой пайке.

На изображениях свободной стороны сплава во вторичных электронах (рис. 2), на поверхности наблюдаются включения состава, отличного от состава матрицы. Оже-анализ свободной стороны показал, что поверхность существенно обогащена кремнием в виде SiO_2 и медью, ниобий присутствует в следовых количествах. В составе матрицы понижено содержание железа. В составе включений отсутствует бор и по сравнению с матрицей повышено содержание железа и меди.

Были проанализированы поляризационные кривые контактной и свободной сторон сплава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, снятые в 0,5 М серной кислоте, при разных значениях развертки потенциала: 1, 2 и 5 мВ/сек. Поляризационные кривые получали последовательно пять раз, для исследования изменения электрохимического поведения по глубине поверхностного слоя сплава. На рис. 3 приведены поляризационные кривые, полученные при скорости развертки потенциала 1 мВ/с.

Кинетические параметры данных поляризационных кривых приведены в табл. 2

Из поляризационных кривых контактной стороны, полученных при скорости развертки потенциала 1 мВ/сек, видно, что кривая с внешней поверхности, имеет "классический" вид. На последующих кривых появляются 2 ярко выраженных участка, свидетельствующих о ступенчатом механизме анодного растворения сплава. Эти кривые по сравнению с первой кривой смещаются в сторону более отрицательных значений $E_{\text{кор}}$, что свидетельствует о росте коррозионной стойкости. Причем, значения $E_{\text{кор}}$ поляризационных кривых, полученных после удаления внешнего слоя (толщиной порядка 1 мкм), приобретают постоянные значения.

С увеличением скорости развертки происходит смещение потенциала коррозии первых кривых в сторону отрицательных значений, а для последующих кривых значения потенциала коррозии приблизительно равны. Этот эффект можно связать с тем, что скорость развертки потенциала может влиять только на коррозионное поведение закристаллизованного сплава, а на аморфную часть влияет незначительно.

Как отмечалось, на поляризационных кривых, полученных после стравливания поверхностного слоя, наблюдается 2 выраженных участка. В [4] показано, что такая форма объясняется наличием двух фаз: нанокристаллического $\alpha\text{-Fe}$, растворяющегося в первую очередь, и аморфной фазы.

С увеличением скорости развертки потенциала, скорость коррозии растет, о чем свидетельствует кинетический параметр $\lg i_{\text{кор}}$. Для скорости развертки 1 мВ/сек, он равен $-0,68$, а при 5 мВ/сек но

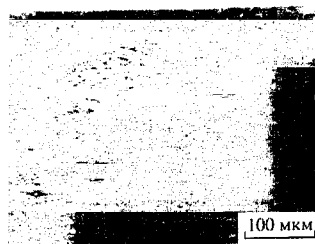


Рис. 2. Изображение топографии свободной стороны состаренного сплава во вторичных электронах, полученное на спектрометре JAMP 10S.

становится равным $-0,48$, т.е. сдвигается в сторону более положительных значений.

Кинетические параметры поляризационных кривых свободной стороны приведены в табл. 2.

Первая кривая для всех трех скоростей развертки потенциала представляет так же, как и в случае с контактной стороной классическую поляризационную кривую. Для следующих кривых, так же, появляются два ярко выраженных Тафелевских участка, что говорит о сложном процессе анодного растворения сплава.

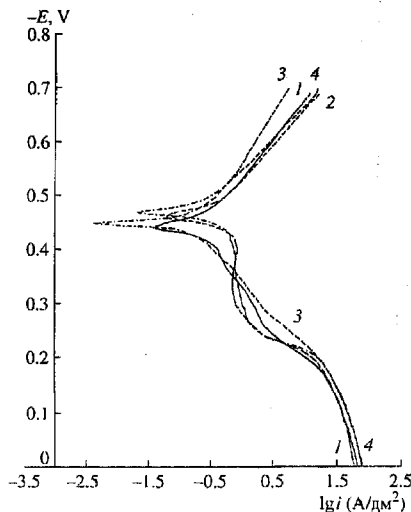


Рис. 3. Поляризационные кривые состаренного сплава, снятые при 1 мВ/с: 1 – 1 кривая, контактная; 2 – 5 кривая, контактная; 3 – 1 кривая, оборотная; 4 – 5 кривая, оборотная.

Кривые, имеющие два участка, сдвигаются в сторону более отрицательных значений, по сравнению с первой кривой. Но скорость развертки потенциала не влияет на $E_{\text{кор}}$. По сравнению с контактной стороной, свободная сторона является менее коррозионно-стойкой, о чем свидетельствует потенциал свободной коррозии.

Скорость коррозии свободной стороны меньше, чем контактной, причем для свободной стороны $\lg i_{\text{кор}}$ смещается в область более отрицательных значений. Скорость коррозии уменьшается с увеличением скорости развертки.

Анализ поведения контактной и свободной сторон сплава показывает: контактная сторона является более коррозионно-стойкой, в 0,5 М серной кислоте, по сравнению со свободной стороной, но в то же время, скорость коррозии свободной стороны меньше, чем контактной. С ростом скорости развертки потенциала свободной стороны происходит уменьшение скорости процесса коррозии свободной стороны и увеличение скорости коррозии контактной стороны.

При последовательном удалении поверхностного закристаллизованного слоя и "открытии" аморфной фазы, растет коррозионная стойкость сплава. Сосуществование кристаллической и аморфной фаз проявляется 2 четко выраженных участка поляризационных кривых. Толщина удаленного двухфазного слоя оценивается как 0,2–1 мкм за один проход в зависимости от скорости развертки. При малой поляризации преимущественно растворяется фаза с более электроотрицательным потенциалом свободной коррозии, при большей – более электроположительная фаза.

Была проведена электрополировка сплава в растворе концентрированных H_2SO_4 и H_3PO_4 , с добавлением хромового ангидрида. При этом, происходило равномерное удаление поверхностного слоя (около 4 мкм). Для удаления меди образцы после электрополировки выдерживали в концентрированной азотной кислоте.

Различие форм электрохимических кривых до и после (рис. 4) полировки связано с более полным удалением электроотрицательной фазы при анодном растворении – первого анодного участка поляризационной кривой. На поляризационных кривых не наблюдается двух участков. Растворение идет равномерно, поведение сплава не зависит от скорости развертки потенциала. Значение потенциала свободной коррозии сдвигается в область положительных значений. Выявление двух участков возможно при степени покрытия поверхности кристаллами 50%, плотности тока свободной коррозии 10^{-3} А/см², времени выдержки в исследуемом растворе 10 мин. При этом толщина должна не превышать десятки доли микрона.

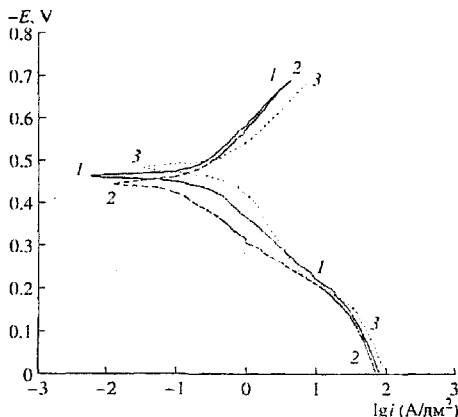


Рис. 4. Влияние скорости изменения потенциала после электрополировки: 1 – 1 мВ/с; 2 – 2 мВ/с; 3 – 5 мВ/с.

Далее было проанализировано влияние концентрации раствора кислоты на коррозионное поведение сплава (рис. 5).

При скорости развертки потенциала 1 мВ/сек, как для контактной, так и для свободной сторон наблюдается одна зависимость: с увеличением pH, т.е. с падением концентрации H_2SO_4 происходит постепенное увеличение значения потенциала свободной

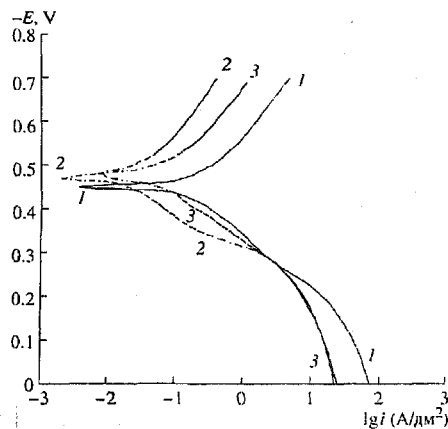


Рис. 5. Влияние концентрации серной кислоты на коррозионное поведение свободной стороны сплава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}\text{Nb}_1\text{Cu}_2$: 1 – 1 н, 2 – 0,1 н, 3 – 0,01 н.

коррозии в отрицательную область, т.е. при увеличении pH коррозионная стойкость контактной стороны сплава растет. Это наблюдается для всех пяти кривых. Таким образом, при скорости развертки потенциала 1 мВ/сек. для контактной стороны, наиболее агрессивной средой оказалась 0.5 М H_2SO_4 . Значение $E_{\text{кор}} = -0.43\text{В}$, а для концентрации 0.005 М это значение равно -0.54В . Для свободной стороны эти данные следующие: 0.5 М H_2SO_4 , $E_{\text{кор}} = -0.44\text{В}$; 0.01 М H_2SO_4 , $E_{\text{кор}} = -0.46\text{В}$. Видно, что в отличие от контактной стороны, где разница значительна, у свободной стороны разница в коррозионной стойкости незначительна и однозначно о влиянии концентрации кислоты говорить нельзя.

Скорость коррозии при росте pH падает, о чем свидетельствует значение $\lg i_{\text{кор}}$. При увеличении концентрации H_2SO_4 происходит сдвиг данного значения в более отрицательную область, что свидетельствует о замедлении скорости коррозионного процесса, причем это происходит как на контактной, так и на свободной сторонах.

Для исследования механизма протекания катодного выделения водорода и анодного растворения сплава построены графики зависимости скорости катодной и анодной реакций от pH раствора. По тангенсу угла наклона определяли порядки реакций. Порядок катодной реакции для контактной стороны при развертке 1 мВ/сек был равен 0.49, что близко к 0.5, т.е. механизм катодного выделения водорода близок к теории замедленной рекомбинации. Для свободной стороны, порядок реакции равен 0.38, что также близко к 0.5, т.е. можно говорить о том, что и на свободной стороне сплава выделение водорода протекает по механизму замедленной рекомбинации.

При скорости развертки потенциала 2 мВ/сек для контактной стороны в 0.5 М H_2SO_4 $E_{\text{кор}} = -0.45\text{В}$, а в 0.05 М H_2SO_4 $E_{\text{кор}} = -0.52\text{В}$. Для свободной стороны потенциал свободной коррозии составляет -0.43В и -0.48В , соответственно. Контактная сторона является более коррозионно-стойкой.

Такая характеристика, как $\lg i_{\text{кор}}$ тоже претерпевает изменения с уменьшением pH. Для контактной стороны это значение увеличивается от -0.54 до -1.18 , что говорит о том, что коррозионный процесс замедляется и протекает с меньшей скоростью в более разбавленных растворах. Для свободной стороны ситуация подобная. Изменения от $\lg i_{\text{кор}} = -0.81$, в 0.5 М серной кислоте, до -1.38 в 0.05 М серной кислоте. Сравнивая контактную и свободную стороны видно, что в данном случае коррозия протекает медленнее на свободной стороне, чем на контактной.

При скорости развертки потенциала 2 мВ/сек, так же как и при скорости развертки потенциала 1 мВ/сек, катодное выделение водорода, как на контактной, так и на свободной сторонах, протекает по

механизму замедленной рекомбинации (для всех пяти кривых).

При скорости развертки потенциала 5 мВ/сек в 1 М H_2SO_4 на контактной стороне величина потенциала свободной коррозии принимает значение -0.48В , при разбавлении раствора и при достижении концентрации 0.05 М $E_{\text{кор}} = 0.51\text{В}$. На свободной стороне при концентрации 0.5 М $E_{\text{кор}} = 0.43\text{В}$, при 0.05 М $E_{\text{кор}} = 0.47\text{В}$.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при высоких скоростях развертки потенциала, концентрация серной кислоты практически не влияет на коррозионную стойкость сплава.

Значения же $\lg i_{\text{кор}}$, напротив, достаточно сильно увеличиваются в отрицательную область, как для контактной, так и для свободной стороны сплава: Для контактной стороны от -0.41 до -1.15 , а для свободной от -0.9 до -1.68 .

Таким образом, можно сделать следующие выводы: контактная сторона состаренного сплава является более коррозионно-стойкой; более агрессивной средой, как для контактной, так и для свободной стороны, является концентрированная серная кислота (1Н), а менее агрессивной -0.01Н ; при высоких скоростях развертки потенциала, концентрация серной кислоты практически не влияет на коррозионную стойкость сплава.

По сравнению со сплавом в исходном состоянии, на состаренном сплаве изменился состав поверхностного слоя: на поверхности увеличивается содержание кремния и меди, увеличивается толщина слоя, содержащего кристаллические включения от 0.1 мкм в исходном сплаве до 2 мкм в состаренном. Изменение состава поверхностного слоя приводит к изменениям электрохимического поведения: растет потенциал свободной коррозии вследствие формирования защитной пленки SiO_2 ; катодная область меняется незначительно, а в анодной области возникает два участка с различными электрохимическими характеристиками.

В [1] было показано, что процесс старения сплавов $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_{13}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ и $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{20}\text{Si}_5\text{B}_{14}$ подобен отжигу, т.к. в обоих случаях эти системы стремятся к минимуму энергии вследствие изменения структуры. Поэтому было проведено сравнение состаренного в естественных условиях и термообработанного сплава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}\text{Nb}_1\text{Cu}_2$.

Электрохимическое поведение термообработанных сплавов $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}\text{Nb}_1\text{Cu}_2$ подробно исследовалось в [5]. Форма и параметры кривой, полученной для сплава, термообработанного при температуре 400°C , близки к полученной нами для состаренного сплава. Коррозионный процесс свидетельствует о сходстве состаренного при комнатной температуре и нагретого до 400°C . Катодные процессы для термообработанного и состаренного сплава близки друг к другу.

В табл.1 приведен состав термообработанного сплава. Видно, что на глубине 5 нм состав термообработанного сплава близок составу сплава после естественного старения: повышается содержание кремния и уменьшается содержание железа. Отличительной особенностью состава поверхности состаренного сплава является присутствие значительного количества меди. По-видимому, именно этим можно объяснить различие анодного процесса состаренного и термообработанного сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая вышеизложенное, можно заключить, что естественное старение на воздухе сплава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}\text{Nb}_1\text{Cu}_2$ приводит к изменениям химического состава поверхностных слоев, электрохимических, коррозионных и механических свойств. Наблюдаемые изменения химического состава поверхностных слоев, электрохимических и коррозионных свойств близки таковым для сплава, термообработанного при температуре 400°C.

Авторы выражают благодарность Сурнину Д.В. за проведение анализа состава поверхности исследуемого сплава методом оже-электронной спектроскопии.

Работа выполнена в рамках тематического плана Химия по заданию Минобразования и науки РФ и финансируется из средств федерального Государственного бюджета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ратушняк С.Л. // Тез. II Всерос. конф. по наноматериалам "НАНО 2007". Новосибирск. 2007. С. 309.
2. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование. Л.: Машиностроение. 1987. 232 с.
3. Lotaveva S.F., Kanunnikova O.M., Povstugar V.I. // Phys. Low-Dim. Struct. 2001. № 3/4. С. 271.
4. Жданова Л.И., Ладьянов В.И., Еремина М.А. и др. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 3. С. 286.
5. Ладьянов В.И., Еремина М.А., Жданова Л.И. и др. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 4. С. 377.