08

Особенности электрохимического и механического поведения аморфных сплавов на основе кобальта в кислых средах с добавками роданида калия

© В.А. Федоров, Д.В. Балыбин, Т.Н. Плужникова, М.В. Бойцова, А.В. Яковлев, С.Н. Плужников

Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина,
Тамбов, Россия

E-mail: fedorov-tsu.tmb@inbox.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.
В окончательной редакции 28 октября 2024 г.
Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Исследовано влияние кислых сред с добавками роданида калия на скорость протекания парциальных электродных реакций в аморфном сплаве на основе кобальта. Показано, что роданид калия является ингибитором коррозии для исследуемых сплавов. Получены зависимости предела прочности и микротвердости сплава от кислотности среды. Установлены морфологические особенности разрушения аморфных сплавов после воздействия кислых растворов, заключающиеся в образовании на поверхности разрушения рельефа, сколов и трещин, не характерных для разрушения аморфных сплавов в исходном состоянии, обусловленных охрупчиванием сплава.

Ключевые слова: аморфные сплавы, механические характеристики, кислые растворы.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59590.6441PA

Аморфные сплавы или металлические стекла (МС) из-за особенностей структуры и химического состава демонстрируют выраженную коррозионную стойкость в различных средах [1,2]. Перспективными в этом случае являются объемные МС на основе Ni [3], обладающие превосходной коррозионной стойкостью. Вместе с тем за счет горячего сжатия коррозионная стойкость МС $Ni_{55}Nb_{45}$ может снижаться, а у сплава $Ni_{55}Nb_{35}Co_5Zr_5$ она повышается за счет замены Nb на Co и Zr [4]. Особенности электрохимического поведения и проявления коррозионных свойств объемных МС определили их применение, например, в качестве биполярных пластин в топливных элементах с протонообменной мембраной [5].

Изучение электрохимического поведения и коррозионных свойств позволит понять механизмы коррозии и особенности, происходящих при этом процессов в МС, в частности, на основе кобальта, что является востребованным направлением прикладных исследований.

Цель работы — исследование электрохимического и механического поведения аморфных сплавов на основе кобальта в кислых средах xM HCl$+(1-x)$LiCl$+$ $+y$mM KSCN, где $x = 0.05$; 0.1; 0.5; $y = 0.5$; 1.0; 5.0, 10.0.

В работе исследовали коррозионные свойства ленточных образов аморфных магнито-мягких сплавов (АМАГ) на основе кобальта (содержание Co от 80 до 86%) и кристаллического кобальта. Для этого проведены поляризационные измерения на неподвижном кобальтовом электроде в потенциостатическом режиме на комплексе, состоящем из анализатора частотного отклика и потенциостата Solartron 1287. В исследованиях использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку из стекла „Пирекс“ с разделенными катодным и анодным пространствами. Поляризационные кривые снимали посредством потенциодинамической поляризации со скоростью развертки 0.66 mV/s [6]. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный водный хлоридсеребяный электрод, потенциалы пересчитаны по водородной шкале [7]. Поляризационные и импедансные измерения проводили в соответствии с методиками, описанными в работах [7,8]. Порядок реакции по заданным частицам рассчитывали как производную логарифма плотности тока по логарифму концентрации частиц при постоянном потенциале.

В первой части работы проведены поляризационные исследования на кристаллическом кобальте. Поляризационные кривые, снятые в растворе 0.1M HC1 + 0.9M LiCl, имеют характерный вид для кристаллических структур в солянокислых средах: без диффузионного контроля в катодном процессе и пассивации в анодном. При введении и увеличении концентрации роданида калия ход поляризационных кривых существенно не изменяется (рис. 1, a). Не меняются также тафелевские наклоны соответствующих катодных и анодных процессов, а потенциал коррозии незначительно смещается в анодную область. Аналогичные результаты получены и в растворах 0.5M HC1 + 0.5M LiCl, содержащих различные концентрации роданида калия.

Во второй части работы исследовали аморфный сплав на основе кобальта АМАГ-180. Катодные и анодные ветви поляризационных кривых, снятых на аморфном сплаве в растворах 0.1M HC1 + 0.9M LiCl с различными концентрациями KSCN, меняют ход при введении добав-

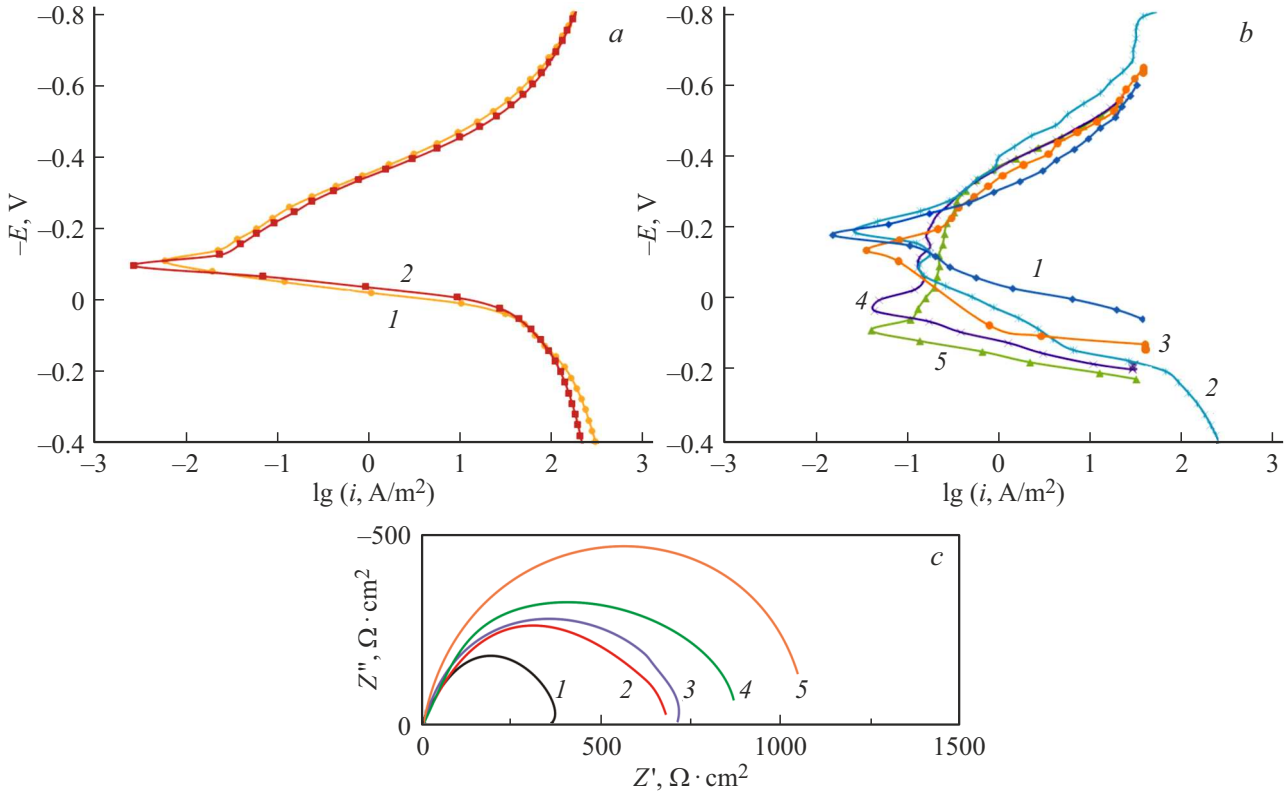


Рис. 1. Поляризационные кривые снятые: (*a*) — на кристаллическом кобальте в растворе 0.1M HCl + 0.9M LiCl, содержащем 1 mmol (1) и 10 mmol (2) KSCN; (*b*) — на аморфном сплаве АМАГ-180 на основе кобальта; (*c*) — диаграммы Найквиста для сплава АМАГ-180. Растворы: *1* — 0.99M HCl + 0.01 LiCl; *2* — 0.5 mmol KSCN; *3* — 1 mmol KSCN; *4* — 5 mmol KSCN; *5* — 10 mmol KSCN.

ки и увеличении ее концентрации (рис. 1, *b*). Так, например, при введении максимального количества добавки (10 mM KSCN), по сравнению с фоновым раствором, потенциал коррозии смещается в анодную область на 0.3 V, а величина тафелевского наклона катодной кривой (b_k) изменяется с -0.120 V до -0.180 V, величина тафелевского наклона анодной кривой (b_a) для различных концентраций роданида калия меняется незначительно и находится в интервале 0.040–0.060 V. Отметим, что порядки реакции по роданид-ионам катодного и анодного процессов оказываются отрицательными и составляют от -0.6 до -0.3 единицы, что указывает на ингибирующее действие роданида калия при растворении АМАГ-180 в кислых средах с постоянной ионной силой.

Таким образом, наибольшее ингибирующее влияние роданид калия оказывает на АМАГ-180 по сравнению с кристаллическим кобальтом, особенно при минимальной и максимальной кислотностях среды. Тафелевские наклоны парциальных электродных реакций изменяются незначительно, что говорит об отсутствии смены механизма катодной и анодной парциальных реакций.

В кристаллическом кобальте подобных процессов не наблюдали из-за менее развитой поверхности, что существенно влияет на адсорбцию роданид-ионов, которая протекает в меньшей степени, чем на аморфном материале. При этом снижается роль всех процессов характерных для АМАГ-180. Развитость поверхности определяли как развертку неровностей поверхности в одну линию.

Проведены импедансные измерения и построены диаграммы Найквиста в отсутствии поляризации рабочего электрода (при потенциале коррозии кристаллического кобальта -0.1 V и АМАГ-180 около -0.2 V) в водных растворах, как в отсутствии, так и в присутствии KSCN. Методика эксперимента и эквивалентная схема описана в [7]. Годографы импеданса имеют вид полуокружностей, искаженных в низкочастотной области (рис. 1, *c*). Искажение годографов в низкочастной области является следствием вторичной и конкурентной адсорбции. С ростом концентрации KSCN увеличивается радиус полуокружности, соответствующий устойчивости системы к переменному току [9]. Аналогичные зависимости получены в растворах HCl, содержащих 1.0; 5.0 и 10.0 mM KSCN, в которых тенденция увеличения радиуса полуокружности с увеличением концентрации добавки роданида калия сохраняется.

Согласно значениям электрохимических параметров (см. таблицу), сопротивление переноса заряда в катодном процессе R_2 увеличивается с ростом концентрации роданида калия. Таким образом, с ростом концентрации добавки симбатно происходит увеличение радиусов

Электрохимические параметры для АМАГ-180 в растворах 0.99M HCl + 0.01M LiCl, содержащих различное количество KSCN

Параметр	Раствор				
	0.99M HCl + 0.01M LiCl (фон)	Фон + 0.5 mmol KSCN	Фон + 1 mmol KSCN	Фон + 5 mmol KSCN	Фон 10 mmol KSCN
R_2, Ωm · cm^2	1.549	419.2	511.2	636.2	649.8
R_1, Ωm · cm^2	363.7	809.4	861.7	948.9	989.2
$C_{dl} \cdot 10^{-5}$, 1/cm^2	8.886	2.8587	2.4021	1.7128	1.3585
C_{o-ffbg}, mM	–	0.798	0.858	0.950	0.993

полуокружностей и величины сопротивления переноса заряда в катодном и анодном процессах (R_2 и R_1, соответственно). В данном случае роданид-ионы оказывают ингибирующее действие на процесс растворения аморфного сплава на основе кобальта в кислых хлоридных центрах, что можно объяснить высокой энергией адсорбции роданид-ионов на активных центрах поверхности аморфного сплава, а также эффектом вторичной адсорбции.

По значениям емкости двойного электрического слоя (C_{dl}) для всех исследованных концентраций ингибитора строили график в координатах $C_{dl} = f(1/C_{inh})$, а $1/C_{inh}$ — обратная молярная концентрация ингибитора, экстраполяция которого до пересечения с вертикальной осью дает возможность определить емкость двойного электрического слоя (C_∞) при предельном заполнении поверхности электрода поверхностно-активными частицами.

Как следует из таблицы, введение в систему SCN^- приводит к достаточно высоким значениям степеней заполнения поверхности роданид-ионами (Θ_{SCN^-}) на аморфном кобальтовом электроде, однако, с увеличением концентрации возрастание (Θ_{SCN^-}) происходит неравномерно. Этот факт может быть объяснен, с одной стороны, конкурентной адсорбцией молекул растворителя, хлорид-ионов и частиц SCN^-, с другой стороны, по предварительным исследованиям характер адсорбции частиц данной добавки в указанных условиях является полислойным, и степень заполнения приобретает весьма относительный или даже расплывчатый характер, поскольку число активных центров в этом случае будет являться весьма быстро изменяющейся величиной, а следовательно, (Θ_{SCN^-}) практически невозможно сравнивать для случая при монослойном и полислойном заполнении. Кроме того, большие затруднения вносит тот факт, что адсорбция атомарного водорода возможна на уже адсорбированных частицах добавки, при отсутствии полностью заполненного монослоя. На это указывалось ранее в работе [10] при исследовании кинетики реакции выделения водорода в водных средах в присутствии мета-нитрофенилбигуанидина.

В третьей части работы проведены исследования по установлению зависимости предела прочности сплавов от концентрации исходных растворов. Образцы выдерживали в течение 2 часов в растворе, а затем подвергали

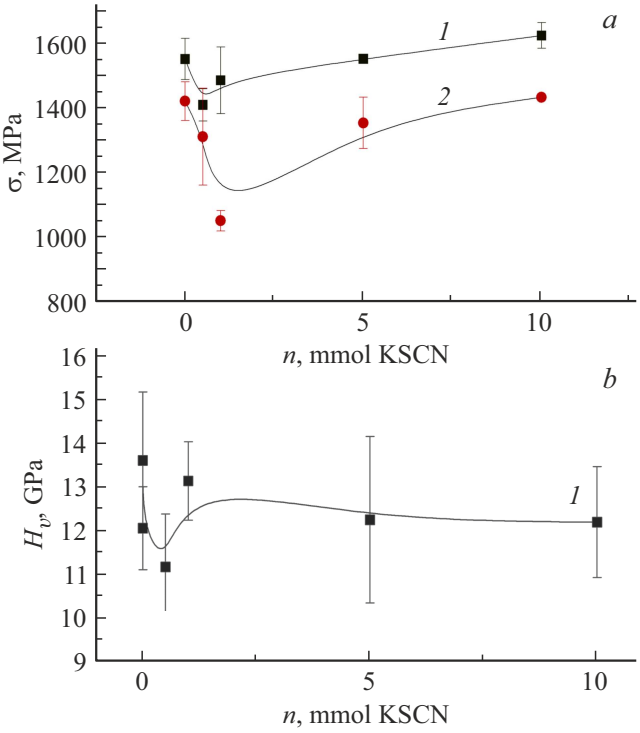


Рис. 2. Зависимости предела прочности (a) и микротвердости (b) для сплава АМАГ-186 после воздействия среды: *1* — 0.1M HCl + 0.9 LiCl, *2* — 0.5M HCl + 0.5 LiCl и различных концентраций роданида калия.

испытанию на разрывной машине Instron-5565. Установлено, что при повышении концентрации HCl в рабочем растворе имеет место тенденция уменьшения предела прочности. Добавление роданида калия в небольших концентрациях снижает предел прочности, с последующим восстановлением его до исходных значений при повышении концентрации KSCN (рис. 2, a). Значения микротвердости при указанных воздействиях имеют некоторую корреляцию с ходом зависимости предела прочности (рис. 2, b).

Исследования морфологических особенностей поверхностей разрушения показали, что при воздействии кислой среды с добавками KSCN наблюдаются сколы, трещины и рельеф, не характерные для разрушения аморфных сплавов в исходном состоянии (рис. 3). Это

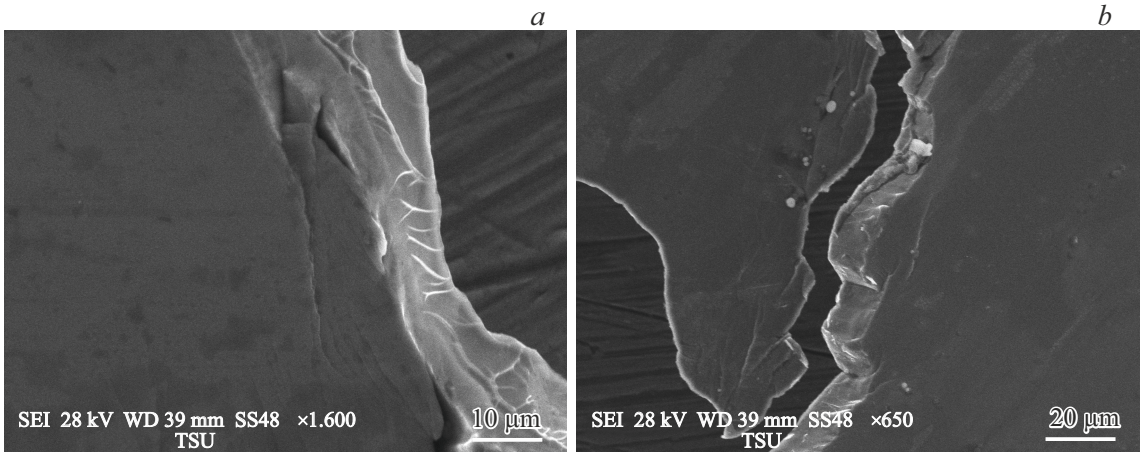


Рис. 3. Характер разрушения сплава АМАГ-186 до воздействия среды (*a*) и после воздействия среды состава 0.1M HCl + 0.9 LiCl + 10 mmol KSCN (*b*).

связано с охрупчиванием сплавов за счет адсорбции атомарного водорода.

Таким образом, введение и увеличение концентрации добавки роданида калия в солянокислые среды в случае с кристаллическим кобальтом практически не меняет ход поляризационных кривых. Для аморфного сплава АМАГ-180 на основе кобальта в аналогичных средах порядки реакции по роданид-ионам катодного и анодного процессов оказываются отрицательными и составляют от -0.6 V до -0.3 V, что указывает на ингибирующее действие роданида калия при растворении АМАГ-180 в кислых средах с постоянной ионной силой. На ингибирующее действие KSCN указывают и результаты импедансных измерений, согласно которым степень заполнения роданид-ионами поверхности возрастает с увеличением концентрации добавки, как и сопротивление переноса заряда в катодном процессе.

Наблюдаемые изменения предела прочности и микротвердости при изменении кислотности среды обусловлены адсорбционными процессами на поверхности сплава, в частности, адсорбцией частиц добавки и последующей адсорбцией на этих частицах атомарного водорода, что приводит к охрупчиванию сплава.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] B. Sarac, T. Karazehir, E. Yüce, M. Mühlbacher, A.S. Sarac, J. Eckert. Mater. Des. **210**, 110099 (2021). DOI: 10.1016/j.matdes.2021.110099.
[2] B. Sarac. Int. J. Electrochem. Sci. **16**, 211256 (2021). DOI: 10.20964/2021.12.55.
[3] G. Figueira, S. Dulnee, G.Y. Koga, T.P. Cataldi, C.S. Kiminami, M.J. Kaufman, P. Gargarella. Mater. Lett. **288**, 129350 (2021). DOI: 10.1016/j.matlet.2021.129350
[4] A.A. Al Anazi, A.A. Ramırez-Coronel, R.F. Obaid, A. Albaker, M.A. Gatea, S.M. Mostafavi. Adv. Mater. Sci. Eng. **2023**, 3938111 (2023). DOI: 10.1155/2023/3938111
[5] N. Li, J. Pan, Z. Liu, L. Liu. Mater. Today Adv. **15**, 100253 (2022). DOI: 10.1016/j.mtadv.2022.100253
[6] В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова. Электрохимическое и коррозионное поведение металлов в кислых спиртовых и водно-спиртовых средах. Радиотехника, М. (2009). 328 с.
[7] Д.В. Балыбин. Влияние гуанидина и фенилбигуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и его диффузию через стальную мембрану в этиленгликолевых растворах HCl, автореф. канд. дис. (ТГТУ, Тамбов, 2011).
[8] V.A. Fedorov, D.V. Balybin, T.N. Pluzhnikova, M.V. Boitsova, D.Yu. Fedotov, A.D. Berezner, A.V. Yakovlev. St. Peter. Poly. U. J. Physics Math. **16**, *1.1*, 211–217 (2023). DOI: 10.18721/JPM.161.136.
[9] З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкин. Электрохимический импеданс. Наука, М. (1991). С. 40, 54–55.
[10] Н.М. Кудрявцева, Д.В. Балыбин. Сборник трудов 71-ой Международной молодежной научной конференции „Нефть и газ–2017“, С. 201–209 (2017).

Редактор А.Н. Смирнов