

## ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 620.193

### ПРИМЕНЕНИЕ ИМПЕДАНСА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОВЕДЕНИЯ АМОРФНОГО СПЛАВА АМАГ-200 В КИСЛЫХ ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ

© М.П. Заливина

*Аннотация.* Изучено влияние добавки роданида калия на катодный и анодный процесс на аморфном металлическом сплаве АМАГ-200 в кислых растворах HCl с концентрацией 0,05 н и с концентрацией добавки KCNS 0,5 мМ, 1 мМ, 5 мМ, 10 мМ. Показано, что рост концентрации KCNS немонотонно влияет на величины  $R_1$  и  $R_2$  сопротивления переноса заряда в анодном и катодном процессе, то есть меняет скорости катодных и анодных процессов. Происходит рост степени заполнения поверхности аморфного сплава АМАГ-200, что указывает на уменьшение скорости коррозии.

*Ключевые слова:* аморфный сплав АМАГ-200; степень заполнения; импеданс

### ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день интерес к аморфным металлическим сплавам (АМС) постоянно растет, так как они являются относительно новым классом прецизионных материалов, но тем не менее уже получили самое широкое применение в различных областях науки и техники [1]. Это обусловлено уникальным сочетанием физико-механических свойств АМС, практически недостижимом в традиционных кристаллических материалах. Так, некоторые АМС из ферромагнитных компонентов являются магнитомягкими с характеристиками, лучшими, чем у пермаллоев, и одновременно механически прочными, как высокотвердые стали [2]. Исследование с использованием аморфных сплавов методом спектроскопии электрохимического импеданса в настоящее время является одним из самых точных способов изучения фундаментальных проблем электрохимической кинетики и термодинамики. Используется для исследования механизма реакции выделения водорода, а также раскрывает перспективы развития отраслей химической промышленности, процессов в химических источниках тока, в различных областях электрохимии, физике, науках о материалах; при исследовании границы раздела (ме-

таллический, металлооксидный или полупроводниковый электрод/электролит), диэлектрических и транспортных свойств материалов, установлении механизма электрохимических реакций, исследовании свойств пористых электродов, пассивных поверхностей и топливных элементов.

Целью данной работы является исследование влияния добавки роданида калия на коррозионные процессы аморфного сплава АМАГ-200 в кислых водных растворах методом импедансной спектроскопии [3–5].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили аморфные сплавы АМАГ-200 (Fe – 80,22 %; Si – 8,25 %; Nb – 10,09 %; Cu – 1,44 %). В эксперименте использовался раствор 0,1 н, 0,05 н, 0,5 н HCl, в качестве добавки использовался KCNS.

Импедансные измерения осуществлялись в трехэлектродной электрохимической ячейке из стекла «Пирекс» на плоском электроде, изготовленном из аморфного сплава АМАГ.

Исследования проводились при температуре  $20 \pm 2$  °С посредством анализатора частотного отклика Solartron 1255 и потенциостата Solartron 1287 (Великобритания). Частота варьировалась от 10000 до 0,05 Гц, амплитуда напряжения 10 мВ.

Электрод предварительно обезжиривали ацетоном и выдерживали в растворе 900 секунд для установления стационарного потенциала.

Полученные годографы обрабатывались с помощью программы ZView 3.0a, которая позволяет работать с эквивалентными схемами, содержащими до 20 различных элементов с помощью поиска коэффициентов сложной функции симплекс-методом. Значения элементов эквивалентной схемы, полученные в нескольких опытах, усреднялись [6–7].

Величина степени заполнения поверхности ( $\theta$ ) рассчитана по уравнению:

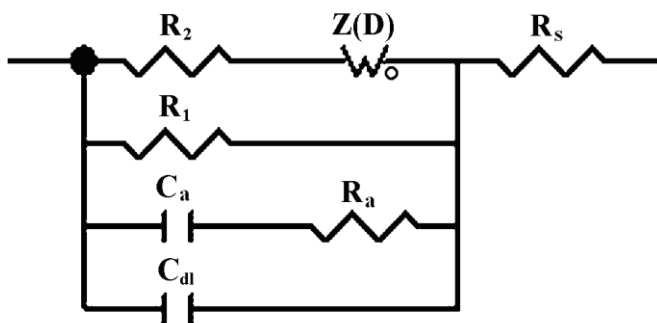
$$(\theta) = (C_0 - C_j) / (C_0 - C_\infty), \quad (1)$$

где  $C_0$ ,  $C_j$  – соответственно, емкость электрода в чистом растворителе и в присутствии в системе добавки;  $C_\infty$  – емкость электрода, которая остается постоянной с последующим повышением концентрации в растворителе [8].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Годографы импеданса при потенциале коррозии в водных растворах как в отсутствие, так и в присутствии KCNS имеют вид полуокружностей, искаженных в низкочастотной области.

Использование эквивалентной схемы, представленной на рис. 1, неудовлетворительно описывает экспериментальные данные.



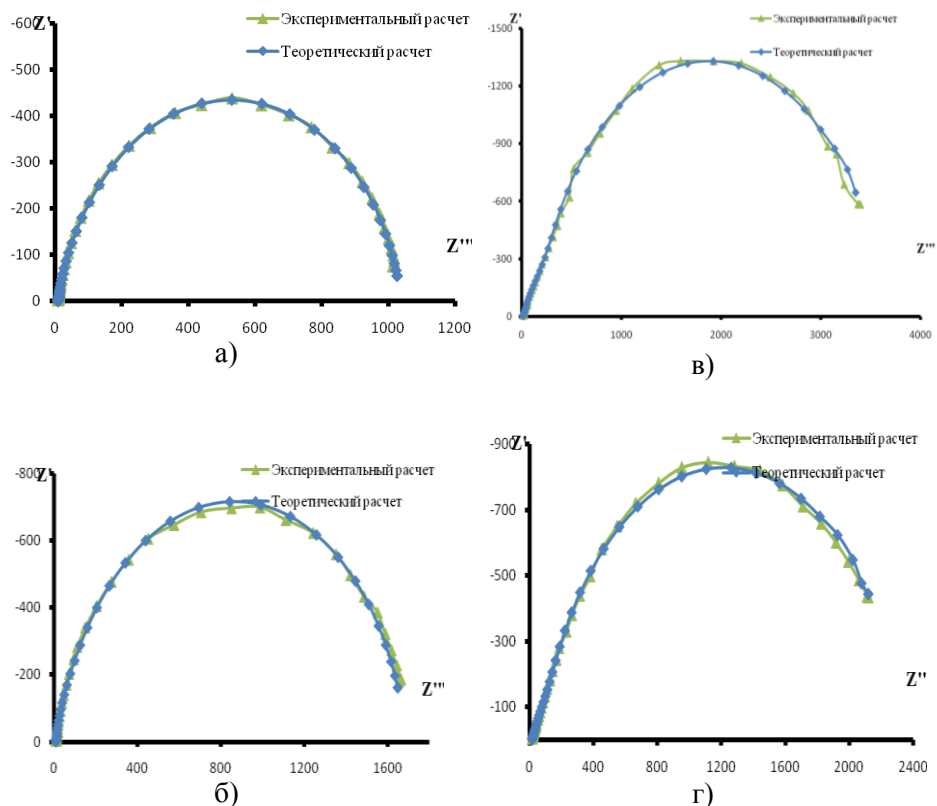
**Рис. 1.** Эквивалентная электрическая схема для аморфного электрода при потенциале коррозии в исследуемых средах

В этой схеме:  $R_s$  – сопротивление раствора электролита;  $R_1$  – сопротивление переноса заряда в анодном процессе;  $C_a$ ,  $R_a$  – емкость и сопротивление адсорбции промежуточных соединений анодной реакции. Катодному процессу восстановления доноров протонов и растворенного кислорода отвечает последовательное соединение сопротивления переноса заряда в катодном процессе  $R_2$  и диффузионного импеданса  $Z_D$ .

Как следует из зависимостей, рассчитанных теоретически и полученных экспериментально, эквивалентная схема адекватно описывает процессы, протекающие на границе раздела фаз металл/раствор (рис. 2).

С ростом концентрации KCNS увеличивается соответствующий устойчивости радиус полуокружности.

Сопротивление переноса заряда в катодном процессе  $R_2$  увеличивается с ростом концентрации роданида калия, в эту тенденцию не укладывается раствор, содержащий 5 ммоль KCNS (табл. 1).



**Рис. 2.** Годографы импеданса в фоновом растворе 0,05 н HCl (а), содержащем 0,5 ммоль KCNS (б); 1 ммоль KCNS (в); 10 ммоль KCNS (г)

Видимо, такую зависимость можно объяснить тем, что поверхностно-активные ионы  $CNS^-$  участвуют в конкурентной адсорбции с  $Cl^-$ ,  $H_3O^+$  и молекулами  $H_2O$  на активных центрах поверхности сплава АМАГ-200. Подобное влияние наблюдалось ранее в ряде работ [6; 9].

Отклонение от общей тенденции для раствора 0,05 н HCl с содержанием 5 ммоль KCNS можно объяснить следующими эффектами. Вероятно, в результате адсорбции с другими ионами и молекулами растворителя возможное заполнение активных центров частицами  $CNS^-$  таким образом, что образование второго монослоя происходит при не завершенном первом, это предполагалось в ряде работ [6; 9]. Рассмотрим зависимость емкости двойного электрического слоя (ДЭС) от концентрации KCNS.

Таблица 1

Параметров эквивалентной схемы для 0,05 н HCl

Раствор	0,05 н HCl (фон)	0,05 н HCl + + 0,5 ммоль KCNS	0,05 н HCl + + 1 ммоль KCNS	0,05 н HCl + + 5 ммоль KCNS	0,05 н HCl + 10 ммоль KCNS
Параметры					
$R_s, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	10	10,65	15,5	10,6	9,7
$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$2,8952 \cdot 10^{-5}$	$7,8159 \cdot 10^{-8}$	12,37	83,5	21,04
$Z_d(R), \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	1033	1705	42146	102730	91815
$Z_d(T), \text{ с}$	0,18804	0,40875	19,99	40,99	27,17
$Z_d(P)$	0,40438	0,41997	0,71315	0,785	0,722
$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	426290	112780	2434	8390	3755
$C_a \cdot 10^{-5}, \text{ Ф/см}^2$	3,6605	5,2542	2,4835	1,9671	2,7802
$R_a, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	9,714	5,575	840,9	12,17	1305
$C_{dl} \cdot 10^{-5}, \text{ Ф/см}^2$	3,2151	2,9774	1,3313	1,5052	0,78702

Таблица 2

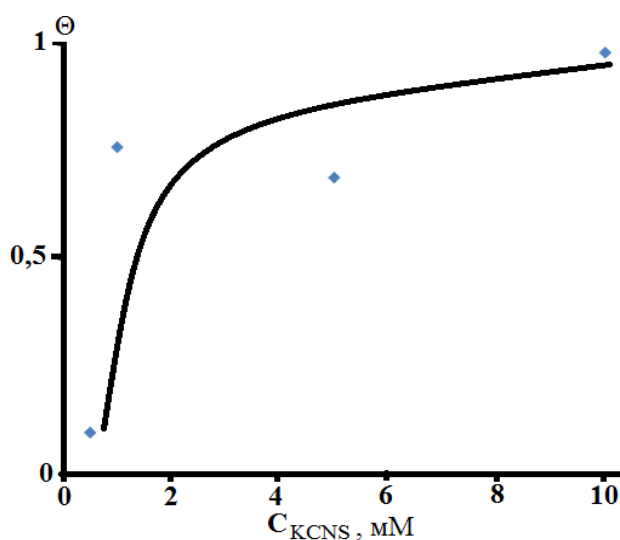
Зависимость емкости ДЭС и степени заполнения  $\theta$   
от концентрации KCNS для 0,05 н HCl

$C_{KCNS}$	Фон	0,5	1	5	10
$C_{dl}, \text{ мкФ}$	32,151	29,774	13,313	15,052	7,8702
$\theta$	–	0,097	0,764	0,693	0,985

Как следует из табл. 2, с ростом концентрации роданида калия происходит монотонное снижение величины емкости двойного электрического слоя на границе металл/раствор. Такая зависимость указывает на адсорбцию частиц добавки на аморфной поверхности. Согласно расчетам степени заполнения, при увеличении содержания роданид-ионов в растворе происходит увеличение степени заполнения ими активных центров аморфной поверхности. Отметим, что рассматриваемая поверхность имеет существенные различия с типичной металлической поверхностью, прежде всего, это заключается в характере порядка структурных единиц, из которых построен каркас материала. Таким образом, на поверхности аморфного сплава также есть активные центры; соответст-

венно, при рассмотрении степени заполнения  $\theta$  и ее зависимости от концентрации поверхностно активного иона  $\text{CNS}^-$  следует учитывать заполнение не всей поверхности, а только активных ее центров.

При адсорбции частиц поверхностно активного аниона уже при 0,5 мМ  $\text{KCNS}$  наблюдается степень заполнения порядка 0,1, дальнейший рост концентрации добавки до 1 и 5 мМ  $\text{KCNS}$  приводит к небольшому излому на зависимости  $\theta - C_{\text{KCNS}}$ , что может быть объяснено вторичными факторами (например, соадсорбцией хлорид-ионов). Отметим, что раствор 0,05 н  $\text{HCl}$ , содержащий 5 мМ  $\text{KCNS}$ , не укладывается в тенденцию в отношении параметра  $R_2$  (табл. 1), в этой же точке наблюдается излом на зависимости изотермы адсорбции (рис. 3).



**Рис. 3.** Изотерма адсорбции ионов  $\text{CNS}^-$  из раствора 0,05 н  $\text{Cl}$  на аморфном сплаве АМАГ-200

Исходя из результатов, полученных методом импедансной спектроскопии, можно сделать вывод, что введение в изученные системы роданид-ионов меняет скорости катодных и анодных процессов, однако изменения эти не всегда линейны и однозначны. Во всех изученных растворах емкость двойного электрического слоя снижается с ростом концентрации  $\text{KCNS}$ , что говорит об адсорбции добавки на поверхности аморфного сплава. Изотермы адсорбции, построенные по полученным

значениям, качественно имеют один и тот же вид. Однако для растворов с концентрациями HCl 0,1 и 0,05 н значения  $\theta$  практически совпадают при соответствующих концентрациях роданида калия, а при кислотности 0,5 н HCl максимальное значение степени заполнения при наибольшей концентрации KCNS составляет 0,91, что примерно на 9–10 % ниже, чем в растворах с концентрациями HCl 0,05 и 0,1 н.

## ВЫВОД

1. Методом импедансной спектроскопии показано влияние добавок роданида калия как на катодный, так и на анодный процессы, протекающие на аморфном материале АМАГ-200 в кислых водных растворах. Влияние добавки оказывается неоднозначным относительно роста ее концентрации по отношению к величинам  $R_1$  и  $R_2$ .

2. В исследуемых растворах с увеличением концентрации добавки происходит рост степени заполнения поверхности аморфного сплава АМАГ-200, что указывает адсорбцию из растворов иона  $CNS^-$ , то есть уменьшение скорости коррозии.

## Список литературы

1. *Иванов О.Г.* Особенности формирования физических свойств и разработка новых аморфных магнитомягких сплавов на основе кобальта: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2004.
2. *Перов А.В.* Влияние термической и импульсной фотонной обработки на упругие и неупругие свойства аморфных металлических сплавов на основе железа: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2005.
3. *Barsoukov E., Macdonald J.R.* Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Application. N. Y.: Willey, 2005. 606 p.
4. *Easton E.B., Pickup P.G.* An electrochemical impedance spectroscopy study of fuel cell electrodes // *Electrochim. Acta.* 2005. Vol. 50. P. 2469-2474.
5. *Park S.M., Yoo J.S.* Electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements // *Anal. Chem.* 2003. Vol. 75. P. 455A-461A.
6. *Балыбин Д.В.* Влияние гуанидина и фенилбигуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и его диффузию через стальную мембрану в этиленгликолевых растворах HCl: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тамбов, 2011.
7. *Протасов А.С.* Влияние ряда добавок на кинетику в реакции выделения водорода и его диффузию через стальную мембрану в кислых хлоридных средах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тамбов, 2009.

8. *Таныгина Е.Д.* Влияние природы и состава ингибированного углеродного растворителя на полифункциональные свойства защитных покрытий: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Тамбов, 2012.
9. *Балыбин Д.В., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Кузина О.Ю.* Влияние пиридина на кинетику реакции выделения водорода на железе в кислых хлоридных растворах // Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки. Тамбов, 2013. Т. 18. № 5. С. 2178-2184.

Поступила в редакцию 30.01.2019 г.

Отрецензирована 04.03.2019 г.

Принята в печать 25.04.2019 г.

**Информация об авторе:**

**Заливина Мария Павловна** – магистрант по направлению подготовки «Химия». Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация. E-mail: m.zalivina@yandex.ru

**THE USE OF IMPEDANCE TO STUDY THE BEHAVIOR OF THE AMORPHOUS ALLOY AMAG-200 (AMAG-200) IN ACIDIC CHLORIDE ENVIRONMENTS**

**Zalivina M.P.** Master's Degree Student in "Chemistry" Programme. Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russian Federation. E-mail: m.zalivina@yandex.ru

*Abstract.* We study the effect of potassium rhodanide addition on the cathode and anode process on amorphous metal alloy AMAG-200 (AMAG-200) in acidic HCl solutions with a concentration of 0.05 n and with a concentration of KCNS 0.5 mmol, 1 mmol, 5 mmol, 10 mmol. It is shown that the increase in the concentration of KCNS non-monotonically affects the values of  $R_1$  and  $R_2$  of the charge transfer resistance in the anode and cathode process, that is, changes the speed of the cathode and anode processes. There is an increase in the filling degree of surface of the amorphous alloy AMAG-200 (AMAG-200), which indicates a decrease in the corrosion rate.

*Keywords:* amorphous alloy AMAG-200 (AMAG-200); filling degree; impedance

Received 30 January 2019

Reviewed 4 March 2019

Accepted for press 25 April 2019