

Janina Ujma  
Alicja Mazanek

Politechnika Częstochowska, Katedra Chemii, 42-201 Częstochowa, Armii Krajowej 19

e-mail: mazanek@mim.pcz.czyst.pl

## PROCESY KOROZJI SZKŁA METALICZNEGO $\text{Fe}_{80}\text{B}_{13,5}\text{Si}_{4,5}\text{C}_2$ W KWAŚNYCH I OBOJĘTNYCH ROZTWORACH ELEKTROLITÓW

**Streszczenie:** Niniejsza praca jest poświęcona badaniom procesów korozji szkła metalicznego  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{13,5}\text{Si}_{4,5}\text{C}_2$  w kwaśnych i obojętnych roztworach elektrolitów. Szybkość korozji oceniano metodą grawimetryczną, równocześnie obliczono szybkość roztwarzania żelaza na podstawie pomiarów kolorymetrycznych lub z zastosowaniem metody spektroskopii absorpcyjnej. W środowisku kwasu siarkowego stwierdzono bardzo wysoką szybkość korozji materiału, kilkakrotnie wyższą aniżeli w kwasie solnym, w którym to środowisku wzrost stężenia kwasu powoduje obniżenie szybkości korozji. Trawienie szkła w obojętnych roztworach chlorków i siarczanów przebiega ze znacznym nasileniem wtórnych procesów i wydzielaniem nierozpuszczalnych produktów. Procentowa zawartość żelaza w roztworze potrawiennym odpowiada jego zawartości w ubytku masy materiału tylko wówczas, gdy strawienie szkła jest znaczne. W warunkach krótkiego czasu procesu i/lub małej szybkości korozji obserwuje się zaniżony udział żelaza w roztworze potrawiennym, co wskazuje na wzbogacenie warstwy wierzchniej materiału w lekkie pierwiastki.

### 1. Wstęp

Wytwarzane od około 1960 r. szkła metaliczne, których struktura zasadniczo różni się od stopów polikrystalicznych, są obecnie bardzo szeroko rozpowszechnione. Wysoki stopień ich wykorzystywania jest związany z ekonomiczną dostępnością tych materiałów. Zainteresowanie nimi – w aspektach zarówno teoretycznych, jak i praktycznych – wynika z cennych właściwości magnetycznych, możliwości przekształcania w struktury nanokrystaliczne, właściwości katalitycznych, a także bardzo wysokiej odporności korozyjnej. Tę ostatnią cechę szkła metaliczne zawdzięczają amorficznej strukturze, która wyklucza obecność granic ziarn, defekty krystaliczne, dyslokacje sprzyjające przebiegowi procesów korozyjnego niszczenia [1, 2]. Szczególne znaczenie praktyczne mają

szkła metaliczne, w których w ogólnym składzie chemicznym  $M_{80}m_{20}$  (M – metal przejściowy lub szlachetny, m – metaloid) rolę metalu przejściowego spełnia żelazo, a metaloidem jest węgiel, fosfor lub krzem [3–5]. Zastąpienie części żelaza przez metale bardziej szlachetne lub wykazujące większą zdolność do pasywacji (np. chrom) wyraźnie podwyższa odporność korozyjną materiału [6–8]. Wpływ na tę właściwość ma również rodzaj metaloidu wchodzącego w skład szkła metalicznego – wyniki prac badawczych wskazują na wysoką efektywność fosforu, zmniejszającego szybkość korozji wielu gatunków szkieł [9, 10]. Wysoką odporność zarówno w zakresie korozji ogólnej, jak wierzowej czy naprężeniowej, obserwuje się w bardzo różnorodnych środowiskach agresywnych, w szerokim przedziale kwasowości [11].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki naszych badań odporności korozyjnej szkła metalicznego o składzie  $Fe_{80}B_{13,5}Si_{4,5}C_2$  w obojętnych i kwaśnych roztworach elektrolitów, zawierających jony chlorkowe lub siarczanowe (VI).

## 2. Materiał i metodyka badań

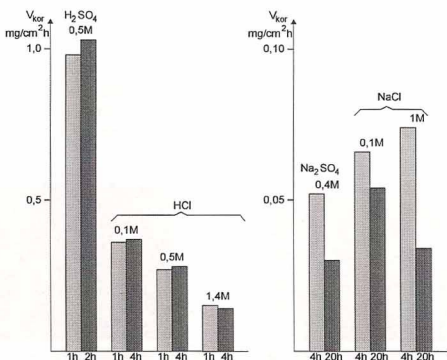
W badaniach stosowano próbki taśm (10 mm x 0,04 mm) szkła metalicznego o składzie  $Fe_{80}B_{13,5}Si_{4,5}C_2$ , otrzymanego przez studzenie stopu z szybkością 20 K/min. Badaniom poddano próbki o powierzchni roboczej 12 cm<sup>2</sup> – z matowej i błyszczącej strony taśmy po 6 cm<sup>2</sup>. Roztworzenie stopu prowadzono w roztworach elektrolitów kwaśnych i obojętnych, zawierających jony chlorkowe lub siarczanowe, których stężenie i pH podano w tabl. 1. W trakcie pomiarów roztwory mieszano mieszadłem magnetycznym ze stałą szybkością, w temperaturze pokojowej  $23 \pm 2^{\circ}C$ . Szybkość korozji szkła określano metodą grawimetryczną. W każdym pomiarze obliczenia szybkości korozji (w mg/cm<sup>2</sup>·h) były dokonywane na podstawie ubytku masy dwóch lub trzech równoległe roztwarzanych próbek. Wyniki szybkości korozji stopu ( $V_{kor}$ ) zamieszczone w tabl. 1 są średnią z 4–5 pomiarów dokonywanych w identycznych warunkach. Czas trawienia w poszczególnych mediach zróżnicowano w zależności od szybkości korozji stopu. W roztworach obojętnych, w których jest ona niewielka, jedną grupę stanowiły pomiary trwające 4 h („krótkie czasy roztwarzania”), drugą – pomiary trwające 20 h („długie czasy roztwarzania”). Wytworzoną w tych warunkach warstewkę produktów korozji, słabo przylegającą do powierzchni stopu, nierozpuszczalną w środowisku obojętnym usuwano przez zanurzenie próbki taśmy na czas 1,5 ÷ 2,0 minut w roztworze odpowiedniego kwasu (2 M HCl lub 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), dołączanego następnie do roztworu potrawiennego. W roztworach kwasów, w których szybkość korozji szkła jest duża, a produkty korozji dobrze rozpuszczalne eksperyment prowadzono w czasie 1 h („krótkie czasy roztwarzania”) lub w czasie 2 h (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) i 4 h w kwasie solnym („długie czasy roztwarzania”). W każdym roztworze potrawiennym oznaczano stężenie żelaza metodą kolorymetryczną z zastosowaniem ortofenantroliny lub metodą spektrometrii absorpcyjnej. Na podstawie uzyskanych wyników obliczano szybkość roztwarzania tego składnika (w mg/cm<sup>2</sup>·h) –  $V_{roztw. Fe}$ . Obserwacje wizualne obydwu (matowej i błyszczącej) stron powierzchni próbek taśmy nietrawionej i po oddziaływaniu poszczególnych środowisk korozyjnych prowadzono przy pomocy mikroskopu optycznego NEOPHOT 32 w jasnym polu widzenia. Wykonano również mikroanalizę rentgenowską powierzchni badanych taśm na mikroskopie skaningowym JEOL 5400 z przystawką EDX.

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

Dane doświadczalne [12–15] dotyczące szybkości korozji szkła metalicznego (tab. 1, rys. 1) wskazują na jej ogromne zróżnicowanie w zależności od rodzaju środowiska. Najbardziej agresywnym spośród badanych okazał się 0,5 M roztwór kwasu siarkowego, w którym szybkość niszczenia materiału jest kilkakrotnie wyższa aniżeli w kwasie solnym o zbliżonym pH (1,4 M HCl). Jak to ilustruje rys. 2, po trawieniu materiału w czasie 2 godzin, jego powierzchnia jest wyblaszczona, nie obserwuje się na niej wydzielen produktów korozji.

**Tabela 1.** Szybkość korozji szkła metalicznego –  $V_{kor}$ , i roztwarzania żelaza  $V_{roztw. Fe}$  w badanych środowiskach korozyjnych

Środowisko korozyjne	Stężenie [mol/dm <sup>3</sup> ]	pH	Czas [h]	$V_{kor}$ [mg/cm <sup>2</sup> ·h]	$V_{roztw. Fe}$ [mg/cm <sup>2</sup> ·h]	Udział Fe [%]
HCl	0,1	1,1	1	0,3617	0,3509	97
	0,1	1,1	4	0,3777	0,3432	91
	0,5	0,6	1	0,2696	0,2206	82,4
	0,5	0,6	4	0,2833	0,2693	95,1
	1,4	0,48	1	0,1519	0,1236	81,4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,4	0,48	4	0,1360	0,1273	93,6
	0,5	0,3	1	0,9838	0,9182	93,3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	0,3	2	1,2821	1,1729	91,5
	0,1	6,75	4	0,0682	0,0572	83,8
NaCl	0,1	6,75	20	0,0517	0,0411	79,3
	1	6,75	4	0,0715	0,0468	65,5
	1	6,75	20	0,0319	0,0256	80,3
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,4	6,4	4	0,0508	0,0323	63,6
	0,4	6,4	20	0,0301	0,0243	80,7

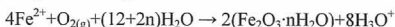


**Rys. 1.** Wyniki szybkości korozji szkła metalicznego –  $V_{kor}$  dla różnych okresów oddziaływania środowisk korozyjnych

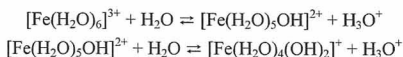
■ krótkie czasy roztwarzania,

■ długie czasy roztwarzania

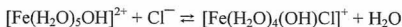
Analiza składu chemicznego powierzchni (tab. 2) także wskazuje na brak produktów korozji. Nieobecność wydzieli i zwiększanie się powierzchni rzeczywistej przy wydłużonym czasie kontaktu z agresywnym środowiskiem tłumaczą dużą i wzrastającą w czasie szybkość korozji. Trawienie szkła metalicznego w roztworach HCl przebiega także bez powstawania nierozpuszczalnych produktów korozji (rys. 3), w związku z czym nie obserwuje się na powierzchni zróżnicowania zawartości poszczególnych pierwiastków w stosunku do powierzchni nietrawionej (tab. 2). Charakterystycznym dla tego środowiska jest obniżanie się szybkości korozji ze wzrostem stężenia elektrolitu w badanym zakresie, mimo że wzrost kwasowości sprzyja przebiegowi procesu katodowego i odpowiednio przyspiesza roztwarzanie materiałów. Obserwowane zjawisko wydaje się być tłumaczone specyficznym inhibicyjno-stymulującym działaniem jonów chlorkowych różnie oddziaływujących na procesy korozji metali w zależności od ich stężenia i pH roztworu. Specyficzna adsorpcja na korodującej powierzchni, przebudowa warstwy podwójnej i tworzenie kompleksów z udziałem jonów chlorkowych powoduje swego rodzaju pasywację powierzchni. Również w obojętnych roztworach chlorków (rys. 4) przy długotrwałym roztwarzaniu wzrost ich stężenia powoduje obniżenie szybkości korozji (tab. 1). W tych środowiskach nasilone są wtórne procesy korozji, w których jony  $\text{Fe}^{2+}$  są utleniane zgodnie z równaniem



a także z wytworzeniem hydratowanych jonów  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Jony te ulegają hydrolyzie [16] np. według równań:



W obecności jonów chlorkowych z produktów hydrolyzy mogą następnie powstać hydroksochlorki żelaza np.:



w postaci koloidalnych żeli osadzających się na powierzchni trawionego materiału. Zwiększenie stężenia jonów chlorkowych, nasilając procesy wtórne, przyczynia się do obniżenia szybkości korozji. W krótkim czasie trawienia niewielka ilość produktów wtórnych nie powoduje zmian szybkości korozji w zależności od stężenia jonów chlorkowych.



**Rys. 2.** Fragment powierzchni próbki trawionej w roztworze 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w czasie 2 h, strona błyszcząca, mikroskop optyczny



**Rys. 3.** Fragment powierzchni próbki trawionej w roztworze 1,4 M HCl w czasie 4 h, strona matowa, mikroskop optyczny



Rys. 4. Fragment powierzchni próbki trawionej w roztworze 1 M NaCl w czasie 4 h, strona matowa, mikroskop optyczny

Rys. 5. Fragment powierzchni próbki trawionej w roztworze 0,4 M  $Na_2SO_4$  w czasie 4 h, strona błyszcząca, mikroskop optyczny

Tabela 2. Wyniki analizy składu chemicznego na powierzchniach badanych próbek

Środowisko agresywne	Czas trawienia [h]	Powierzchnia	Fe [%]	O [%]	Si [%]	Uwagi
próbki nie trawione		matowa	95,77 96,31	1,70 1,13	2,54 2,55	
		błyszcząca	94,72 90,69	2,26 3,47	3,01 5,85	
0,5M roztwór $H_2SO_4$	2	błyszcząca	95,16	2,50	2,34	wartości średnie z dużej powierzchni obszar równomiernego nadtrawienia powierzchni obszar równomiernego nadtrawienia powierzchni z wnętrza wżeru
		błyszcząca	95,93	0,99	2,96	
		błyszcząca matowa	90,95 96,80	6,61 0,80	2,44 2,40	
1,4M roztwór HCl	2	matowa	93,13 92,92	3,29 4,66	2,58 2,36	obszar równomiernej korozji punktowej na połowie długości linii przejścia wiązki elektronów
1,0M roztwór NaCl	20	błyszcząca	94,12	3,57	2,31	wartości średnie z dużej powierzchni obszar silnego ataku korozyjnego  na linii przejścia wiązki elektronów
		błyszcząca	91,50	5,62	2,10	
		błyszcząca matowa	66,72 93,27	30,57 4,21	2,45 2,51	
		matowa	52,79	45,19	1,69	
0,4M roztwór $Na_2SO_4$	4	błyszcząca	83,90	12,46	2,42	miejsca lekko wytrawione obszar o b. dużym wytrawieniu
		błyszcząca	90,00	16,69	2,21	
		błyszcząca	90,56	6,40	2,99	
		błyszcząca	75,98	17,30		
	20	błyszcząca	81,29	16,10	1,93	fragment powierzchni z widocznymi śladami korozji powierzchnia pokryta grubą warstwą produktów korozji obszar bez widocznych śladów produktów korozji obszar wgłębienia powierzchni
		matowa	76,95	8,84	1,87	
		matowa	77,29	20,13	1,94	
		błyszcząca	83,98	12,46	1,80	
		błyszcząca	48,57	49,01	2,05	obszar pokryty ciągłą warstwą produktów korozji

Wydzielanie produktów wtórnych korozji na powierzchni materiału obserwuje się również w środowisku roztworów siarczanu (VI) sodu (rys. 5). Nierównomierne nagromadzenie się osadów postępuje wraz z czasem trwania korozji, co wywołuje zmniejszanie się szybkości procesu (tab. 1). Analiza składu chemicznego powierzchni trawionej w tym środowisku (tab. 2) wskazuje także na bardzo duże zmiany w zawartości żelaza i tlenu – przy obniżeniu zawartości żelaza znacznie wzrasta zawartość tlenu. W konsekwencji szybkość korozji szkła metalicznego w roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  jest niewielka, gdyż istnieją tam warunki sprzyjające powstawaniu nierozpuszczalnych produktów korozji, zawierających tlen.

Wartości szybkości roztwarzania żelaza ( $V_{\text{roztw. Fe}}$ ) i odpowiadające im wartości szybkości korozji ( $V_{\text{kor.}}$ ) (tab. 1) wskazują, że ich proporcje w poszczególnych środowiskach agresywnych nie odpowiadają wartości nominalnej, wynikającej ze wzoru cząsteczkowego szkła metalicznego. W badanym przypadku –  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{13,5}\text{Si}_{4,5}\text{C}_2$  – wartość ta wynosi 93,79%. Udział procentowy żelaza w roztworze potrawiennym (tab. 1) różny od tej wielkości świadczy o selektywności procesu. W roztworach obojętnych, charakteryzujących się małą szybkością korozji, zarówno w krótkich, jak i długich czasach trawienia udział procentowy żelaza jest mniejszy od wartości nominalnej. Jest ona osiągnana w warunkach dużej szybkości korozji (środowiska:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M i HCl 0,1 M) już po jednej godzinie trawienia; w roztworach HCl o stężeniu 0,5 M i 1,4 M – po dłuższym – czterogodzinnym czasie korozji. Wytlumaczenia obserwowanych zależności można upatrywać, zgodnie z wynikami badań [2], we wzbogaceniu wierzchniej warstwy stopu w lekkie pierwiastki – B, Si, C. Atak korozyjny w obrębie tej warstwy daje w roztworze zawyżone ilości lekkich składników i równoczesne względne obniżenie zawartości żelaza. Jeśli szybkość korozji jest duża lub/oraz czas procesu jest wydłużony, zniszczeniu ulegają głębsze warstwy stopu o składzie odpowiadającym jego wzorowi cząsteczkowemu. Składniki stopu ulegają wtedy równomiernemu roztwarzaniu.

## Literatura

1. M.D. Archer, C.C. Corke, B.H. Harji, *Electrochimica Acta*, 1987, **32**, nr 1.
2. E. Angelini E. i wsp., *Werkstoffe und Korrosion*, 1993, **44**, 98.
3. J. Bhattarai J. i wsp., *Corrosion Science*, 1998, **40**, 757.
4. A. Frignani, G. Demertzis, G. Trabanelli, *Materials Chemistry and Physics*, 1987, **15**, 569.
5. R. Kästner, K. Forkel, D. Born, M. Burghoff, F.G. Wishmann, *Materials and Corrosion*, 1997, **48**, 289.
6. N.G. Gomaa, E. Khamis, A. Akrued, S. Abaza, *Werkstoffe und Korrosion*, 1993, **44**, 461.
7. M. Janik-Czachor, *Metal. Odlew.*, 1990, **16**, 53.
8. B. Elsener, B. Virtanen, H. Böلمي, *Metal. Odlew.* 1990, **16**, 63.
9. G.W. Borisova i wsp., *Zaszczita Mietałov*, 1991, **27**, 267.
10. K. Hashimoto i wsp., *Materials Science and Engineering*, 1995, **198**, 10.
11. A. Pardo i wsp., *Corrosion Science*, 2002, **44**, 1193.
12. A. Mazanek, J. Ujma, *Mater. VII Sympozjum Naukowo-Technicznego, Poraj 2001*, 58.
13. A. Mazanek, J. Ujma, *Ochrona przed Korozją*, 2002, **11**, 91.

14. A. Mazanek, J. Ujma, Ochrona przed Korozją, 2003, 11 [A], 192.
15. A. Mazanek, P. Suchecki, J. Ujma, Inżynieria Materiałowa, 2003, 3 (134), 135.
16. F.A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, Chemia nieorganiczna, PWN, Warszawa, 1995.

**Janina Ujma**  
**Alicja Mazanek**

## **CORROSION BEHAVIOUR OF METALLIC GLASS $\text{Fe}_{80}\text{B}_{13,5}\text{Si}_{4,5}\text{C}_2$ IN ACID AND NEUTRAL SOLUTIONS**

**Abstract:** The present study analyses corrosion of the metallic glass  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{13,5}\text{Si}_{4,5}\text{C}_2$  in both acid and neutral aqueous electrolyte's solutions. The glass corrosion rate was determined using the gravimetric method, at the same time the dissolution rate was determined for the main component of the alloy – i.e. iron – using colorimetric or atomic absorption spectroscopy methods. The corrosion rate is a few times higher in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution than in HCl, where the corrosion rate decreases in the more concentrated solutions. In neutral solutions the corrosion process is accompanied by the secondary processes and the generation of sparingly soluble corrosion products. Only after a very great corrosion destruction of material, the percentage of iron in the etching solution is adequate to the total mass decrease. The measurements of iron dissolution rate show that at slow corrosion rate and during short – time etching the percentage of iron is lower than the nominal one. It can be accounted for by the fact that the outer layers of the material are enriched by the light components of the alloy.