

УДК 54-161+ 544.653.22

## КОРОЗИЙНА ТРИВКІСТЬ АМОРФНОГО СПЛАВУ $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

О. Герцик<sup>1\*</sup>, Т. Гула<sup>1</sup>, М. Ковбуз<sup>1</sup>, Н. Пандяк<sup>2</sup>, Н. Сеньків<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

<sup>2</sup>Національний лісотехнічний університет України,  
вул. Генерала Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна;

<sup>3</sup>Львівський медичний інститут,  
вул. В. Поліщука, 76, 79018 Львів, Україна  
e-mail: o\_hertsyk@yahoo.com

Методами хронопотенціометрії та циклічної вольтамперометрії оцінено корозійну тривкість стрічкового аморфного сплаву  $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$  у водних розчинах 0,05 та 0,1 М нітратної кислоти. Показано підвищення корозійної тривкості зразків у розчині з більшою концентрацією. З'ясовано, що під час контакту з даними агресивними середовищами елементний склад та морфологія поверхні сплаву суттєво змінюються.

*Ключові слова:* аморфні металеві сплави, корозійна тривкість, нітратна кислота.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.445>

### 1. Вступ

Швидкість корозії заліза та залізних сплавів у водних розчинах, зокрема мінеральних кислот, суттєво залежить від їхньої природи, а також природи та виду утворених продуктів корозії – розчинних або нерозчинних у цьому середовищі [1–3]. Відомо [4], що хлоридна кислота стосовно заліза є неокиснювальною кислотою і корозійний процес відбувається з утворенням розчинних продуктів корозії, які не володіють захисними властивостями. З підвищенням концентрації кислоти швидкість зростає в експоненційній залежності.

У сульфатній та нітратній кислотах швидкість корозії заліза від концентрації також зростає приблизно так само, як і в хлоридній кислоті. Однак за суттєво вищих концентрацій окиснювальних кислот на залізних сплавах утворюються захисні пасивні плівки. Зокрема, підвищення корозійної тривкості залізних сплавів за високих концентрацій розчинів  $H_2SO_4$  пояснюють утворенням на їхній поверхні захисного шару, який складається з нерозчинного в сульфатній кислоті сульфату заліза [5–7]. Очевидно, що корозійна тривкість аморфних металевих сплавів на основі Fe у розчинах нітратної кислоти може мати свої особливості.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Стрічку аморфного сплаву  $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$  одержано методом швидкого гартування ( $10^6 \text{ K/s}$ ) розплаву на охолоджувальному обертовому мідному барабані і для неї розрізняли контактний ( $\kappa$ ) та зовнішній ( $\text{з}$ ) боки, які відрізняються рівнем структурованості [8]. Зразки сплаву синтезовано групою науковців під керівництвом завідувача відділом кристалізації В. К. Носенка Інституту металознавства ім. Г. В. Курдюмова НАН України [9].

Самочинну корозію АМС-електродів у середовищах 0,05 та 0,1 М водних розчинах  $\text{HNO}_3$  досліджували хронопотенціометрично. Значення потенціалу робочого електрода визначали порівняно з хлорсрібним  $\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}(\text{тв.})$  електродом. Робочий електрод площею  $0,25 \text{ cm}^2$  – стрічка АМС товщиною 25 мкм (зовнішній і контактний боки). Тривалість вимірювання – 20 хв [10]. Для електрохімічних досліджень методом циклічної вольтамперометрії використовували Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R, що дало можливість оцінити корозійні особливості поверхневих процесів в умовах циклічного сканування (швидкість 10, 20 та 50 мВ/с) потенціалу поверхні, а також тривкість поверхні у повторних багаторазових процесах. Напрямок розгортки потенціалу спочатку був анодним, тоді автоматично змінювався на катодний і повертався практично до вихідного значення потенціалу, діапазон  $E = (-1,5 \div +0,5) \text{ В}$ . Використовували триелектродну схему, в якій, крім робочого та електрода порівняння, є допоміжний електрод площею  $1,5 \text{ cm}^2$  – платинова пластина. Потенціал ( $E_{\text{кор}}$ ) та струм ( $i_{\text{кор}}$ ) корозії визначали експериментально з поляризаційних кривих для кожного циклу [11].

## 3. Результати досліджень та їх обговорення

Потенціометричне дослідження корозійної тривкості АМС  $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$  (табл. 1) у 0,05 та 0,1 М водному розчині  $\text{HNO}_3$  показало, що як для контактної, так і зовнішньої поверхонь стрічки під час контакту з агресивним середовищем нітратної кислоти, незалежно від концентрації, значення потенціалів зсуваються у катодний бік, тобто поверхня розчиняється. Однак ці значення є значно додатнішими, ніж для сплавів цього складу у стандартному розчині натрій хлориду [9]. Більший зсув простежується у випадку зовнішньої поверхні. Визначаючим фактором корозійної тривкості є також концентрація кислоти. Чим вища концентрація нітратної кислоти, тим додатніше значення потенціалів сплаву, тобто вища корозійна тривкість (табл. 1).

Таблиця 1

Параметри електрохімічного окиснення контактної ( $\kappa$ ) та зовнішньої ( $\text{з}$ ) боків стрічки  $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$  у водних розчинах  $\text{HNO}_3$

Table 1

Electrochemical oxidation parameters of contact and external sides of  $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$  tape in  $\text{HNO}_3$  aqueous solution

Поверхня	$-E_0, \text{ В}$	$-E_{\kappa}, \text{ В}$	$\Delta E, \text{ В}$	$v_{60} \cdot 10^5, \text{ В/с}$
		0,05M $\text{HNO}_3$		
$\kappa$	0,390	0,395	0,005	5,0
$\text{з}$	0,382	0,402	0,02	1,7
		0,1 $\text{HNO}_3$		
$\kappa$	0,326	0,339	0,013	3,9
$\text{з}$	0,324	0,338	0,014	7,9

Збільшення концентрації нітратної кислоти у два рази сприяє пасивації поверхні і ще більшому зсуву потенціалу обох поверхонь стрічки в анодну сторону порівняно з розчином натрій хлориду.

За результатами оцінки тривкості AMC  $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$  (рис. 1, табл. 2) у 0,05 М водному розчині  $HNO_3$  методом циклічної вольтамперометрії в умовах примусового сканування потенціалу в інтервалі  $(-1,5 \div 0,5)$  В за швидкості розгортки потенціалу  $v_{розг} = 10, 20, 50$  мВ/с для контактної та зовнішньої поверхонь стрічок простежується загалом підвищення корозійної тривкості зразків, що зумовлює зсув потенціалів корозії в анодний бік за збільшення швидкості розгортки потенціалу, однак одночасно виявлено збільшення значень струмів корозії. Більший вплив швидкості розгортки потенціалу простежується у випадку контактної поверхні. Для зовнішньої поверхні за вищих швидкостей розгортки (20 та 50 мВ/с) потенціали корозії, практично, збігаються. Ці значення залишаються сталими під час контакту з агресивним середовищем в умовах примусового сканування потенціалу.

Таблиця 2

Електрохімічні параметри корозії аморфної стрічки  $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$  у 0,05 М водному розчині  $HNO_3$

Table 2

Electrochemical corrosion parameters of amorphous tape  $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{14,0}B_{6,0}$  in 0.05 M  $HNO_3$  aqueous solution

№ циклу	Швидкість сканування потенціалу, мВ/с					
	10		20		50	
	$-E_{кор}, В$	$i_{кор} \cdot 10^3, А/см^2$	$-E_{кор}, В$	$i_{кор} \cdot 10^3, А/см^2$	$-E_{кор}, В$	$i_{кор} \cdot 10^3, А/см^2$
контактна поверхня						
1	0,20	2,1	0,10	7,3	0,26	3,9
5	0,21	6,8	0,12	0,9	0,21	4,0
10	0,22	5,5	0,14	10,7	0,20	1,8
зовнішня поверхня						
1	0,25	12,8	0,09	3,5	0,10	3,5
5	0,20	3,3	0,11	7,6	0,10	10,3
10	0,25	7,9	0,11	9,2	0,11	8,8

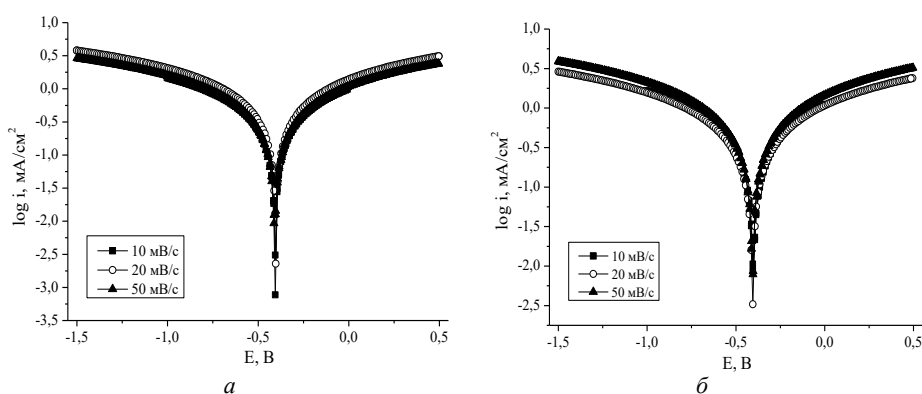


Рис. 1. Вольтамперограми (2-й цикл) контактної (а) та зовнішньої (б) поверхонь стрічки  $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$  у 0,05 М водному розчині  $HNO_3$

Fig. 1. Voltamperograms (2<sup>nd</sup> cycle) of the contact (a) and external (b) surfaces of the amorphous tape  $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{14,0}B_{6,0}$  in 0.05 M  $HNO_3$  aqueous solution

Результати дослідження корозійної тривкості зразків сплаву у 0,1 М водному розчині нітратної кислоти за різних швидкостей розгортки потенціалу (рис. 2, табл. 3) показали, що у розчині вищої концентрації значення потенціалів корозії мають додатніші значення, однак, практично, не залежать від швидкості сканування потенціалу та тривалості контакту з агресивним середовищем. Простежується деяке зниження значень струмів корозії, що свідчить про пасивацію поверхні у розчині нітратної кислоти вищої концентрації.

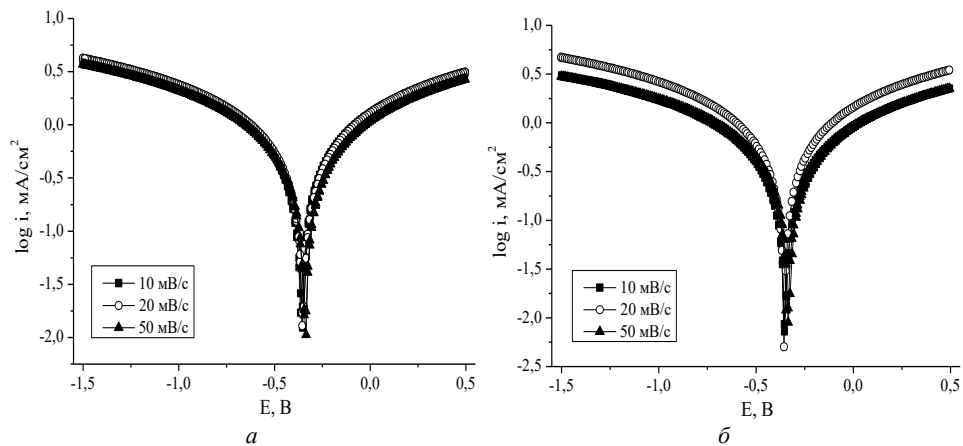


Рис. 2. Вольтамперограми (2-й цикл) контактної (а) та зовнішньої (б) поверхонь стрічки  $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{14.0}\text{B}_{6.0}$  у 0,1 М водному розчині  $\text{HNO}_3$   
 Fig. 2. Voltamperograms (2<sup>nd</sup> cycle) of the contact (a) and external (b) surfaces of the amorphous tape  $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{14.0}\text{B}_{6.0}$  in 0.1 M  $\text{HNO}_3$  aqueous solution

Таблиця 3

Електрохімічні параметри корозії аморфної стрічки  $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{14.0}\text{B}_{6.0}$  у 0,1 М водному розчині  $\text{HNO}_3$

Table 3

Electrochemical corrosion parameters of amorphous tape  $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{14.0}\text{B}_{6.0}$  in 0.1 M  $\text{HNO}_3$  aqueous solution

№ циклу	Швидкість сканування потенціалу, мВ/с					
	10		20		50	
	$-E_{\text{кор.}}$ , В	$i_{\text{кор}} \cdot 10^3$ , А/см <sup>2</sup>	$-E_{\text{кор.}}$ , В	$i_{\text{кор}} \cdot 10^3$ , А/см <sup>2</sup>	$-E_{\text{кор.}}$ , В	$i_{\text{кор}} \cdot 10^3$ , А/см <sup>2</sup>
контактна поверхня						
1	0,35	5,3	0,34	10,1	0,33	4,0
5	0,35	2,5	0,35	2,5	0,34	1,7
10	0,37	1,3	0,36	9,3	0,35	0,6
зовнішня поверхня						
1	0,35	2,4	0,35	14,0	0,33	4,3
5	0,37	3,3	0,36	5,0	0,35	1,2
10	0,33	12,2	0,37	16,4	0,33	7,3

Підсумковий аналіз залежностей потенціалів корозії від номера циклу у 0,05 та 0,1 М нітратній кислоті показав, що для зовнішньої та контактної поверхонь залежності майже не відрізняються, проте простежується звуження меж зміни потенціалу за збільшення швидкості розгортки потенціалу (рис. 3). У розчині кислоти

із більшою концентрацією зростання швидкості сканування потенціалу від 10 до 50 мВ/с практично не впливає на значення потенціалів корозії, тоді як у менш концентрованому розчині ці потенціали стають додатнішими у разі вищої швидкості розгортки.

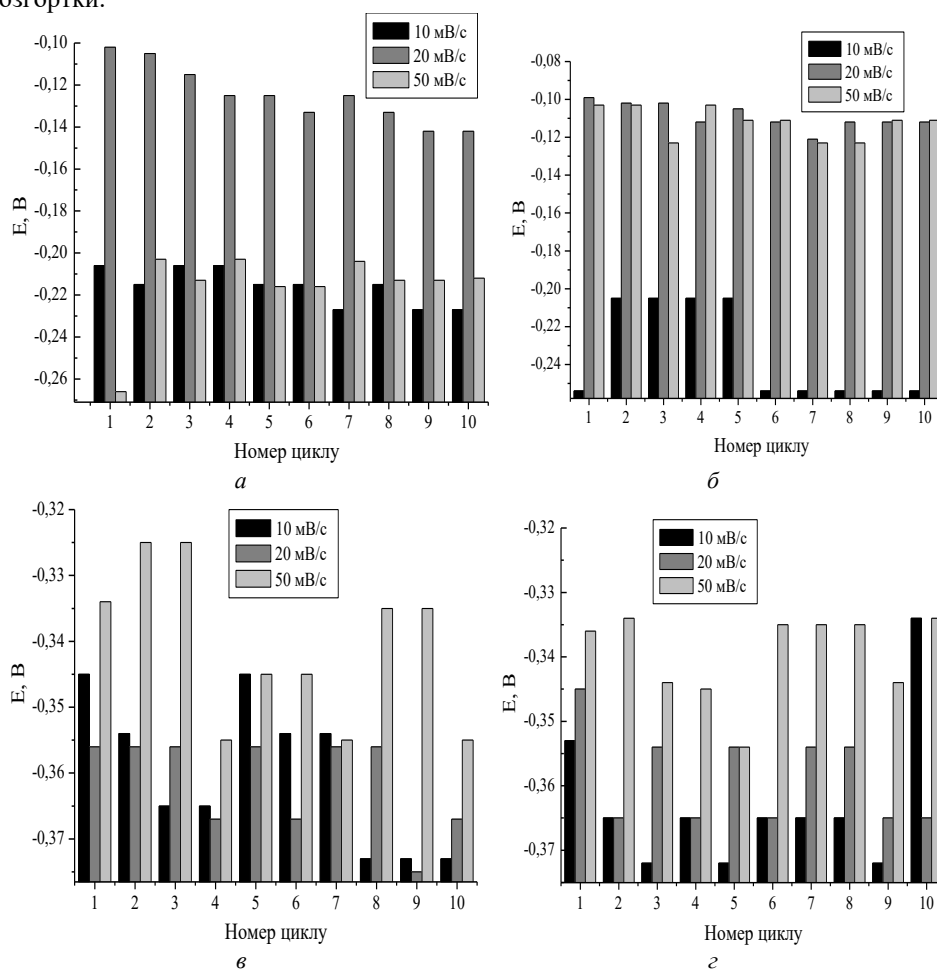


Рис. 3. Залежність потенціалів корозії від номера циклу для контактної (а, в) та зовнішньої (б, г) поверхонь аморфної стрічки  $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$  за різних швидкостей розгортки потенціалу у 0,05 (а, б) та 0,1 М (в, г) водному розчині  $HNO_3$

Fig. 3. Dependence of corrosion potentials from the cycle number for contact (a, c) and external (b, d) surfaces of the amorphous tape  $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$  at different potential scanning rates in 0.05 M (a, b) and 0.1 M (c, d)  $HNO_3$  aqueous solution

Аналіз мікрофотографій вихідної поверхні АМС  $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0}$  та після контакту з агресивним середовищем 0,05 М нітратної кислоти свідчить про суттєві зміни поверхні (рис. 4). Після контакту з водним розчином  $HNO_3$  на поверхні простежується суцільна сітка тріщин, що свідчить про руйнування поверхневих оксидних шарів.

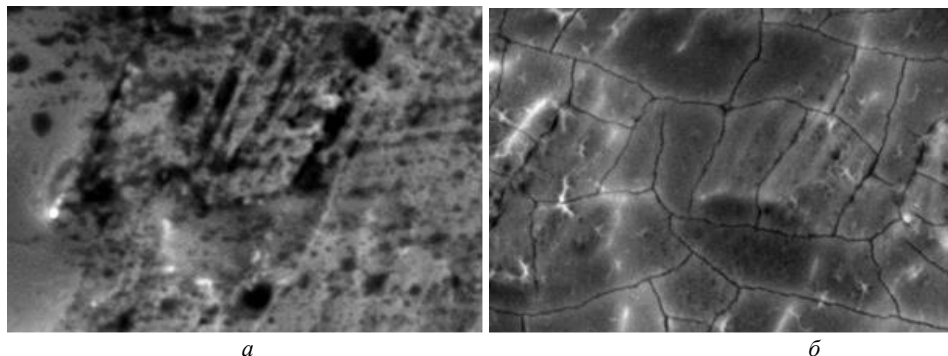


Рис. 4. Мікрофотографії контактної сторони вихідного зразка (а) аморфної стрічки  $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$  та після витримування у 0,05 М водному розчині  $\text{HNO}_3$  (б) (збільшення у 1 500 разів)

Fig. 4. Microphotos of the contact side of amorphous tape  $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$  initial sample (a) and after holding in 0,05 M  $\text{HNO}_3$  aqueous solution (b) (magnification in 1 500 times)

Проведений відповідний елементний аналіз поверхні зразків вихідного аморфного сплаву та після контакту з агресивним середовищем нітратної кислоти (табл. 4) також показав суттєві зміни, де найбільше змінюється вміст Fe, який, очевидно, насамперед вступає у хімічну взаємодію з кислотами [6].

Таблиця 4

Вміст компонентів (ат., %) поверхні аморфної стрічки  $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{B}_{6,0}\text{Si}_{14,0}$  вихідного зразка (I) та після витримування у 0,05 М водному розчині  $\text{HNO}_3$  (II)

Table 4

Elemental composition (at., %) of surface of the initial amorphous tape  $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$  initial sample (I) and after holding in 0,05 M  $\text{HNO}_3$  aqueous solution (II)

Зразок	Елемент				
	Fe	Ni	Mo	Si	B
I	78,5	1,10	0,50	6,0	14,0
II	54,0	1,5	3,46	4,2	13,9

#### 4. Висновки

Аморфна стрічка сплаву  $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$  є більш корозійно тривкою в розчині 0,1 М  $\text{HNO}_3$  порівняно із розчином цієї ж кислоти вдвічі меншої концентрації. Під час контакту з агресивним середовищем нітратної кислоти елементний склад та морфологія поверхні сплаву суттєво змінюються – піддаються руйнуванню поверхневі оксидні шари.

1. Botta W. J., Berger J. E., Kiminami C. S., Roche V., Nogueira R. P., Bolfarini C. Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys // J. Alloy. Compd. 2014. Vol. 586. P. S105–S110. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.130>
2. Chalko L., Kosmyrnina M. Influence of alloying additions on the corrosion resistance of steel castings // Problems of corrosion and corrosion protection of materials. 2002. Spec. Is. 3. P. 195–199 (in Ukrainian).

3. *Koga G. Y., Nogueira R. P., Roche V., Yavari A. R., Melle A. K., Gallego J., Bolfarini C., Kiminami C. S., Botta W. J.* Corrosion properties of Fe–Cr–Nb–B amorphous alloys and coatings // *Surf. Coat. Tech.* 2014. Vol. 254. P. 238–243.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.022>
4. *Bednarska L., Kovbuz M., Horbachevska Kh., Hertsyk O.* Thermodynamic evaluation of the amorphous metallic alloys corrosion processes in media with different acidity // *Phys.-chem. mechan. mater.* 2000. Spec. Is. 1. P. 150–163 (in Ukrainian).
5. *Makletsov V. G., Zabil'skii V. V., Nikonova R. M., Busygin A. V.* Electrochemical behavior of steel ShKh15 in acid sulfate solutions as a function of the quenching temperature // *Rus. J. Electrochem.* 2001. Vol. 37, Is. 3. P. 378–381.  
DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1009050019267>
6. *Makletsov V. G.* Electrochemical properties of Fe-based nanostructures in acid corrosion // *Bulletin of Udmurt University. Series Physics. Chemistry.* 2011. Vol. 2. P. 30–42 (in Russian).
7. *Makletsov V. G., Kanunnikova O. M.* The effect of natural ageing of quickly quenched amorphous  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}\text{Nb}_1\text{Cu}_2$  alloys on their corrosion behavior sin acidic sulfate environment // *Prot. Met. Phys. Chem.* 2009. Vol. 45, No. 3. P. 353–358.  
DOI: <https://doi.org/10.1134/S2070205109030125>
8. *Dominguez-Crespo M. A., Torre-Huerta A. M., Brachetti-Sibaja B., Flores-Vela A.* Electrochemical performance of Ni-RE (RE = rare earth) as electrode material for hydrogen evolution reaction in alkaline medium // *Int. J. Hydrogen Energ.* 2011. Vol. 36, Is. 1. P. 135–151. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.064>
9. *Nosenko V. K.* Amorphous and nanocrystalline alloys for instrument making and energy efficient technologies // *Visnyk NAS Ukraine.* 2015. Is. 4. P. 68–79.  
DOI: <https://doi.org/10.15407/visn2015.04.068>
10. *Hertsyk O. M., Kovbuz M. O., Ezers'ka O. A., Pereverzeva T. H.* Modification of the surface of soft magnetic amorphous alloys by oligomers for the formation of durable corrosion-resistant coatings // *Mat. Sci.* 2011. Vol. 47, Is. 3. P. 401–407.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-011-9409-2>
11. *Hertsyk O., Pereverzieva T., Danyliak M.-O., Pandiak N.* Voltamperometry of the amorphous metallic alloy  $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$  in aggressive environment at different rates of cyclic scanning of the potential // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2015. Is. 56. Pt. 2. P. 414–420 (in Ukrainian).

**CORROSION RESISTANCE OF THE AMORPHOUS ALLOY  
Fe<sub>78.5</sub>Ni<sub>1.0</sub>Mo<sub>0.5</sub>Si<sub>6.0</sub>B<sub>14.0</sub> IN NITRIC ACID AQUEOUS SOLUTION****O. Hertsyk<sup>1\*</sup>, T. Hula<sup>1</sup>, M. Kovbuz<sup>1</sup>, N. Pandiak<sup>2</sup>, N. Sen'kiv<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

<sup>2</sup>*Ukrainian State University of Forestry and Wood Technology,  
General Chuprynka Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine;*

<sup>3</sup>*Lviv medical institute,  
V. Polishchuka Str., 76, 79018 Lviv, Ukraine  
e-mail: o\_hertsyk@yahoo.com*

By chronopotentiometry and cyclic voltammetry methods it was investigated the corrosion resistance of the tape amorphous alloy Fe<sub>78.5</sub>Ni<sub>1.0</sub>Mo<sub>0.5</sub>Si<sub>6.0</sub>B<sub>14.0</sub> in an aqueous solution of 0.05 and 0.1 M nitric acid. Increasing nitric acid concentration twice contributes to the passivation of the surface and potential shifting for both surfaces of the tape into anodic side compared to the sodium chloride media. It was analyzed the results of cyclic voltammetry investigation of the corrosion resistance of Fe<sub>78.5</sub>Ni<sub>1.0</sub>Mo<sub>0.5</sub>Si<sub>6.0</sub>B<sub>14.0</sub> amorphous alloys in 0.05 M HNO<sub>3</sub> aqueous solution under conditions of forced scanning potential in the range (-1.5÷0.5) V at scanning rate  $\nu = 10, 20, 50$  mV/s for the contact and external surfaces of the tape an overall increase of the corrosion resistance of the samples has been observed, which caused a shift of the corrosion potentials into anodic side while was increasing the potential scanning rate. The results of the investigation corrosion resistance of samples in 0.1 M aqueous nitric acid solution at different potential scanning rates showed that in the solution with higher concentration the values of corrosion potentials are more positive, however, they are practically independent from the potential scanning rate and the duration of contact with the aggressive environment. After contact with an aqueous solution of HNO<sub>3</sub>, a cracked mesh was traced on the surface, indicating the destruction of the surface. Elemental analysis of the initial and after contact with the aggressive nitric acid medium amorphous samples surfaces showed that the content of Fe, which first reacted with acids, changed the most.

It was shown the increase of corrosion resistance of samples in solution with higher concentration. It has been found that elemental composition and morphology of the alloy's surface changes significantly during contact with such corrosive media.

*Keywords:* amorphous metallic alloys, corrosion resistance, nitric acid.

Стаття надійшла до редколегії 28.10.19  
Прийнята до друку 14.01.20