

УДК 54-161+ 544.653.22

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

О. Герцик^{1*}, Т. Переверзева¹, М. Ковбуз¹, С. Шурко¹, Н. Сеньків²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com;

²Львівський медичний інститут,
вул. В. Поліщука, 76, 79018 Львів, Україна

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 0,5 М сульфатної кислоти. Показано підвищення корозійної тривкості зразків в розчині більшої концентрації. З'ясовано, що під час тривалого контакту з досліджуваними агресивними середовищами поверхня сплаву пасивується. Модифікація поверхні $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ шаром гетерофункціонального олігомеру на основі вінілацетату, 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну та малеїнового ангідриду сприяє підвищенню корозійної тривкості зразків у 0,05 М сульфатній кислоті.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, корозійна тривкість, сульфатна кислота, олігомерні покриття.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.499>

Застосування аморфних металевих сплавів (АМС) на основі заліза в різних галузях науки і техніки [1–3], зокрема в медицині, як різного роду імплантатів, так й у вигляді керованих носіїв медпрепаратів, потребує їх ізоляції від безпосереднього контакту з навколишнім середовищем полімерними покриттями: по-перше, для захисту їхньої поверхні від зовнішніх реакційних впливів, по-друге, від можливого впливу металевих елементів сплаву на біосистеми, по-третє, для подальшої фіксації на відповідних шарах біологічно активних речовин з пролонгованим їх вивільненням у людському організмі. З урахуванням цих положень важливою є оцінка корозійної тривкості поверхні модифікованого олігомерними покриттями аморфного сплаву $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ у водних розчинах сульфатної кислоти. Аналіз одержаних експериментальних даних дає змогу сформулювати нові досягнення в області електрохімії та захисту металів від корозії – взаємозв'язок хімічного складу нанесених на поверхню плівок й електрохімічних характеристик сплавів на основі заліза в кислих середовищах, виявити та обґрунтувати закономірності впливу складу середовища, компонентів сплаву, концентрації кислоти на корозійну поведінку електродів на основі заліза [4–6].

Відомо, що корозійна тривкість аморфних сплавів на основі Fe суттєво залежить від природи агресивного середовища [7, 8]. У кислотах, які не володіють окисними властивостями, таких як хлоридна, неконцентрована сульфатна, фосфатна, ацетатна, корозійний процес відбувається з утворенням розчинних продуктів корозії, які не захищають метал від подальшого розчинення [4–6]. Залізні сплави, леговані катодними металевими додатками, у розчинах кислот, які не є окисниками, кородують швидше. Швидкість корозії таких сплавів у кислотах, які володіють окисними властивостями, залежить від їх концентрації. У 13 М розчині нітратної кислоти та 9 М сульфатної розчинення практично припиняється. Зі збільшенням концентрації кислоти швидкість розчинення зростає неперервно.

Стрічку аморфного сплаву $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ одержано методом швидкого гартування (10^6 К/с) розплаву на охолоджувальному обертовому мідному барабані [9], і тому для неї розрізняли контактний (к) та зовнішній (з) боки, які відрізняються рівнем структурованості. Зразки сплаву синтезовано групою науковців під керівництвом завідувача відділом кристалізації В. К. Носенка Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

Первинним плівкоутворювачем вибрано перспективний щодо застосування у біологічних процесах гетерофункціональний олігомер на основі вінілацетату (ВА), 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну (ВЕР) та малеїнового ангідриду (МА) з мольним співвідношенням ВА:ВЕР:МА = 1:1:1 ($T_{\text{кип.}} = (321-323)$ К, $M_n = 1800$ г/моль, $O_{\text{акт.}} = 4,9\%$), який наносили витримуванням аморфних стрічок протягом 10, 30 та (10+висушування на повітрі+10) хв в 1% водно-аміачному розчині олігопероксиду. Пероксидний олігомер-плівкоутворювач синтезовано співробітниками кафедри органічної хімії Національного університету “Львівська політехніка” під керівництвом докторів хімічних наук Заїченко О. С. та Мітіної Н. Є.

Самочинну корозію АМС-електродів у середовищах 0,05 та 0,5 М водних розчинів H_2SO_4 досліджували хронопотенціометрично. Значення потенціалу робочого електрода визначали порівняно з хлорсрібним $Cl^- | AgCl | Ag(\text{тв.})$ електродом. Робочий електрод площею $0,25 \text{ cm}^2$ – стрічка АМС товщиною 25 мкм (зовнішній і контактний боки). Тривалість вимірювання – 20 хв.

Для електрохімічних досліджень методом циклічної вольтамперометрії використовували *Jaisle 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. 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.

Потенціометричне дослідження АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ (рис. 1) у 0,05 М водному розчині H_2SO_4 показало, що як для контактного, так і для зовнішнього боків стрічки корозійна тривкість досліджуваних зразків під час двадцятихвилинного контакту з агресивним середовищем збільшується, про що свідчить зсув значень потенціалу в анодний бік.

Одним із чинників, які визначають тривкість зразків аморфних сплавів на основі Fe у середовищах кислот, є також концентрація сульфатної кислоти (табл. 1, 2). Збільшення концентрації сульфатної кислоти на порядок сприяє пасивації поверхні і ще більшому зсуву потенціалу обох боків стрічки в анодну сторону.

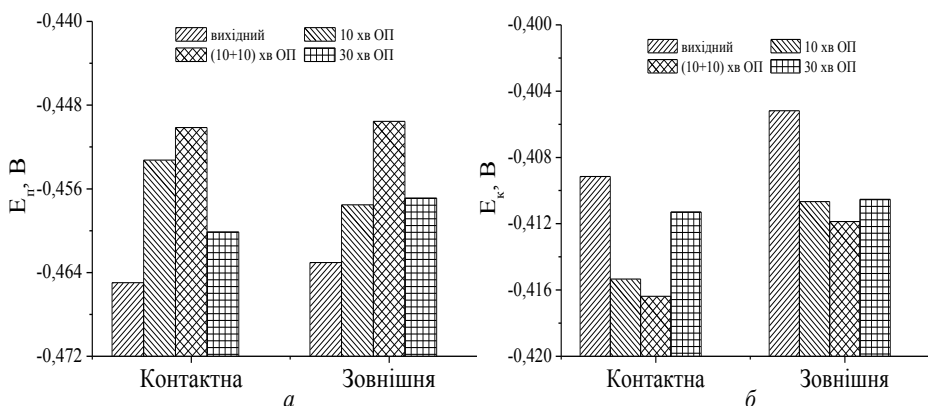


Рис. 1. Початкові $E_{н}$ (а) та кінцеві $E_{к}$ (б) значення потенціалу поверхні контактної та зовнішнього боків аморфної стрічки $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ у 0,05 М водному розчині H_2SO_4 вихідного зразка та модифікованого олігопероксидними покриттями (ОП) протягом 10 хв, (10+10) та 30 хв

Fig. 1. Initial (a) and final (b) values of surface potential of contact and external sides of the amorphous tape $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ in 0.05 M H_2SO_4 aqueous solution for initial samples and modified by oligoperoxide coatings during 10 min, (10+10) and 30 min

За результатами оцінки тривкості АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ (рис. 2, табл. 1) у 0,05 М водному розчині H_2SO_4 в умовах циклічного примусового сканування потенціалу зі швидкістю 10, 20 та 50 мВ/с в інтервалі (-1,5–+0,5) В для контактної та зовнішнього боків стрічки також простежується зсув потенціалів корозії в анодний бік, хоча струм корозії зростає. Зі збільшенням швидкості розгортки потенціалу простежується звуження інтервалу зміни потенціалу та зниження струмів корозії, що свідчить про утворення на поверхні сплаву малорозчинних у сульфатній кислоті продуктів корозії, наприклад, солей заліза [5].

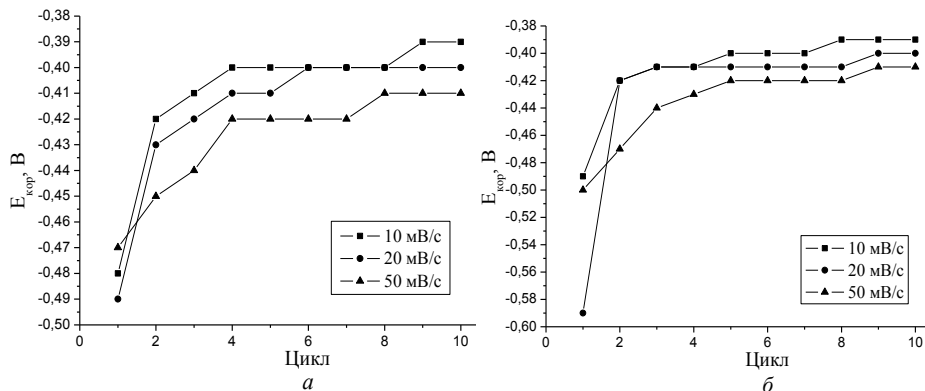


Рис. 2. Зміна потенціалів корозії $E_{кор}$ контактної (а) та зовнішнього (б) боків аморфної стрічки $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ за різних швидкостей розгортки потенціалу у 0,05 М водному розчині H_2SO_4

Fig. 2. Change of corrosion potential E_{corr} of contact (a) and external (b) sides of the amorphous tape $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ at different rates of scanning potential in 0.05 M H_2SO_4 aqueous solution.

Таблиця 1

Параметри електрохімічного окиснення контактного (к) та зовнішнього (з) боків стрічки $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{14,0}B_{6,0}$ у 0,05 М водному розчині H_2SO_4

Table 1

Electrochemical oxidation parameters of contact and external sides of $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{14,0}B_{6,0}$ tape in 0,05 M H_2SO_4 aqueous solution

Номер циклу	Бік стрічки	Швидкість сканування потенціалу, мВ/с					
		10		20		50	
		$E_{кор}, В$	$i_{кор} \cdot 10^3, А/см^2$	$E_{кор}, В$	$i_{кор} \cdot 10^3, А/см^2$	$E_{кор}, В$	$i_{кор} \cdot 10^3, А/см^2$
1	к	-0,48	3,59	-0,49	2,17	-0,47	8,78
	з	-0,49	23,6	-0,59	60,1	-0,50	20,5
5	к	-0,40	34,7	-0,41	66,4	-0,42	31,2
	з	-0,40	22,0	-0,41	53,4	-0,42	28,3
10	к	-0,39	74,6	-0,40	43,7	-0,41	22,8
	з	-0,39	29,0	-0,40	59,5	-0,41	34,0

В умовах додаткового навантаження зразків $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{14,0}B_{6,0}$ циклічною зміною потенціалу у 0,5 М водному розчині сульфатної кислоти простежується зниження на два порядки значень струмів корозії, що можна пояснити, очевидно, утворенням на їх поверхні захисного шару, який складається, головню, з нерозчинного в H_2SO_4 сульфату заліза [4].

Таблиця 2

Параметри електрохімічного окиснення контактної та зовнішньої боків стрічки $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{14,0}B_{6,0}$ у 0,5 М водному розчині H_2SO_4

Table 2

Electrochemical oxidation parameters of contact and external sides of $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{14,0}B_{6,0}$ tape in 0,5 M H_2SO_4 aqueous solution

Номер циклу	Бік стрічки	Швидкість сканування потенціалу, мВ/с					
		10		20		50	
		$E_{кор}, В$	$i_{кор} \cdot 10^5, МА/см^2$	$E_{кор}, В$	$i_{кор} \cdot 10^5, МА/см^2$	$E_{кор}, В$	$i_{кор} \cdot 10^5, МА/см^2$
1	к	-0,43	0,19	-0,42	1,33	-0,56	2,28
	з	-0,41	1,33	-0,41	1,39	-0,53	6,65
5	к	-0,35	10,7	-0,36	8,08	-0,42	9,60
	з	-0,35	25,9	-0,36	8,20	-0,40	13,5
10	к	-0,35	5,47	-0,36	3,20	-0,40	7,48
	з	-0,35	15,3	-0,36	1,73	-0,39	13,0

Результати електрохімічних досліджень зразків аморфного сплаву, модифікованих олігопероксидними шарами з різною тривалістю їх формування (рис. 1, табл. 3), підтверджують підвищення їх корозійної тривкості у 0,05 М водному розчині H_2SO_4 , що відображається звуженням інтервалу зміни потенціалу та зниженням струмів корозії. Найефективнішим виявилось тридцятихвилинне формування поверхневих шарів ОП з 1% водно-аміачним розчином. Очевидно, цей час є достатнім для формування щільних однорідних плівок, здатних захищати поверхню від корозії у кислих середовищах [10–12].

Таблиця 3

Параметри електрохімічного окиснення контактної боку модифікованої олігомерними покриттями стрічки $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ у 0,05 М водному розчині H_2SO_4 (швидкість розгортки потенціалу 20 мВ/с)

Table 3

Electrochemical oxidation parameters of contact side of modified by oligomeric coatings samples of $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ tape in 0,5 M H_2SO_4 aqueous solution (potential scanning rate 20 mV/s)

Номер циклу	Тривалість модифікації							
	–		10 хв		(10+10) хв		30 хв	
	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$I_{\text{кор}} \cdot 10^3, \text{А/см}^2$	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$I_{\text{кор}} \cdot 10^3, \text{А/см}^2$	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$I_{\text{кор}} \cdot 10^3, \text{А/см}^2$	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$I_{\text{кор}} \cdot 10^3, \text{А/см}^2$
1	-0,49	2,17	-0,48	11,9	-0,48	9,36	-0,53	5,90
2	-0,43	76,7	-0,42	30,5	-0,45	26,7	-0,47	8,17
3	-0,42	80,7	-0,41	42,7	-0,41	57,8	-0,42	20,1
4	-0,41	76,3	-0,41	0,71	-0,41	17,9	-0,41	15,7
5	-0,41	66,4	-0,41	30,3	-0,41	2,46	-0,40	19,7
6	-0,40	86,3	-0,41	64,1	-0,40	60,0	-0,41	34,4
7	-0,40	27,8	-0,40	2,87	-0,40	29,4	-0,41	8,29
8	-0,40	14,1	-0,40	14,5	-0,40	21,8	-0,41	9,43
9	-0,40	14,0	-0,40	2,36	-0,40	12,7	-0,41	7,60
10	-0,40	43,8	-0,40	3,96	-0,40	34,6	-0,40	28,6

Отже, досліджуваний аморфний сплав може бути рекомендований для використання в середовищі сульфатної кислоти, яка сприяє його пасивації. Корозійна тривкість зразків зі збільшенням концентрації розчину сульфатної кислоти від 0,05 М до 0,5 М зростає. Модифікація поверхні сплаву тридцятихвилинним формуванням олігопероксидного шару забезпечує його корозійну тривкість у середовищі 0,05 М водного розчину H_2SO_4 і надалі, очевидно, може використовуватись для закріплення на ньому біологічно активних речовин.

1. *Belozerov V., Starobubtsev Yu.* Amorphous metallic materials // *Silovaya electronica*. 2009. No. 2. P. 86–89 (in Russian).
2. *Hasegawa R.* Applications of amorphous magnetic alloys // *Mater. Sci. Eng.: A*. 2004. Vol. 375–377. P. 90–97. DOI: https://doi.org/10.1007/1-4020-2965-9_17
3. *Seruga M., Hasenay D.* Electrochemical and surface properties of nanocrystalline alloys // *J. Appl. Electrochem.* 2001. Vol. 31. P. 961–967. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1017556323508>
4. *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).
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., Kanunnikova O. M.* The effect of natural ageing of quickly quenched amorphous $\text{Fe}_{75}\text{S}_{12}\text{B}_{10}\text{Nb}_1\text{Cu}_2$ alloys on their corrosion behavior in acidic sulfate environment // *Prot. Met. Phys. Chem.* 2009. T. 45. No. 3. P. 353–358. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2070205109030125>
7. *Botta W. J., Berger J. E., Kiminami C. S., Roche V. et al.* 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>
8. *Koga G. Y., Nogueira R. P., Roche V., Yavari A. R. et al.* 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>
9. *Boichyshyn L., Kovbuz M., Kulyk Yu., Nosenko V.* Influence of the melt cooling rate of the structure on the alloyed iron based amorphous alloys with different form // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2015. Vol. XLII. P. 101–108. (in Ukrainian)
10. *Grundmeier G., Schmidt W., Stratmann M.* Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation // *Electrochimica Acta.* 2000. Vol. 45. P. 2515–2533. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00348-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00348-0)
11. *Hertsyk O., Kovbuz M., Yezerska O., Bednarska L., Khimyak Ya.* Optimization of the preparation of oligoperoxide films on an amorphous metallic surface Fe–(Me)–Si–B // *Chem. Met. Alloys.* 2009. V. 2. P. 94–101 (in Ukrainian).
12. *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>

CORROSION RESISTANCE OF THE MODIFIED AMORPHOUS ALLOY $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ IN AQUEOUS SOLUTION OF SULFURIC ACID

O. Hertsyk^{1*}, T. Pereverzeva¹, M. Kovbuz¹, S. Shurko¹, N. Sen'kiv²

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com;*

²*Lviv medical institute,
V. Polishchuka Str., 76, 79018 Lviv, Ukraine*

The corrosion resistance of tape amorphous alloy $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ in aqueous solutions of 0.05 and 0.5 M sulfuric acid was investigated by using chronopotentiometry and cyclic voltammetry methods. Potentiometric study of amorphous alloy $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ in 0.05 M H_2SO_4 in aqueous solution demonstrated that both contact and external sides of the tape had an increase in corrosion resistance of the investigated samples during twenty-minute contact with aggressive environment. It was shown that the increase in corrosion resistance of the amorphous samples is more significant in an acidic solution of higher concentration. It has been established that during the prolonged contact with investigated aggressive media, the alloys surface passivates.

With the increase in the potential scanning rate in voltammetry analysis, the decrease in potential changes and the reduction of corrosion currents can be traced, indicating formation of corrosion products on the alloys surface (such as iron salts), which are soluble in sulfate acid. In conditions of additional load on samples of $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ cyclic potential scanning in 0.5 M aqueous solution of sulfate acid, a decrease in two orders of magnitude of corrosion currents can be observed, which can be explained by the formation of a protective layer on their surface, which consists mainly of insoluble in H_2SO_4 iron sulfate. Modification of the $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ surface with layer of a heterofunctional oligomer based on vinyl acetate, 2-tert-butylperoxy-2-methyl-5-hexen-3-yne and maleic anhydride increases corrosion resistance of samples in 0.05 M sulfate acid. The investigated amorphous alloy can be recommended for use in a sulfuric acid, which facilitates its passivation. Modification of the alloy surface by thirty-minute formation of the oligoperoxide layer increases its corrosion resistance in 0.05 M aqueous solution of H_2SO_4 , and further, apparently, such alloy can be used for fixing biologically active substances on its surface.

Keywords: amorphous metallic alloys, corrosion resistance, sulfuric acid, oligomeric coatings.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2017

Прийнята до друку 11.04.2018