

УДК 544:138

**ДООКИСНЕННЯ ПОВЕРХНІ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ Fe
НЕОРГАНІЧНИМИ АНІОНАМИ**© 2009 О. М. Герцик¹, Л. М. Беднарська¹, Н. Л. Пандяк², А. О. Лема³

Методами потенціометрії та циклічної вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі досліджено електрохімічну корозію аморфного сплаву $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ у 0.25 М водному розчині NaCl і з додатками окиснювачів $NaNO_2$, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ і $(C_2H_5)_4NClO_4$ з поверхнево-активним катіоном.

Ключові слова: електрохімічна корозія, аморфні металеві сплави, окислювачі.

Метали та сплави здатні само захищатися шляхом утворення захисних оксидних шарів [1]. Очевидно, на поверхні аморфних металевих сплавів (АМС) на основі заліза також завжди існують самочинно утворені оксидні шари. Розширення сфер використання АМС та можливий контакт з агресивним середовищем, що містить хлорид-іони, зумовлює необхідність захисту їх поверхні від корозійного руйнування. Крім того, тонкі поверхневі покриття можуть руйнуватися від механічних та температурних впливів. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є доокиснення поверхні сплаву сильними окисниками [2-5], зокрема, такими як неорганічні іони $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , NO_2^- . Ця мета може бути досягнута двома шляхами: введення окисника в агресивне середовище або попереднє витрумування сплаву у розчині окисника. Однак, можливість практичного використання пасиваторів корозії суттєво залежить від того, чи задовільняють вони сучасним високим потребам токсичності. Важливо також, щоб присутність інгібіторів в промислових викидах не забруднювало навколишнє середовище. Тому спостерігається тенденція до заміни деяких розповсюджених інгібіторів, наприклад хроматів, які наносять шкоду оточуючому середовищу.

У зв'язку з цим, методами потенціометрії та вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі за допомогою приладу Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R в гальванічному елементі типу: АМС-електрод | 0.25 М водний NaCl | Ag/AgCl/KCl досліджувався вплив умов доокиснення (природи окисника та часу формування захисного покриття) на корозійну стійкість АМС $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ у 0,25 М водному розчині NaCl. Початкове значення (E_o), час (t) та швидкість (v) встановлення стаціонарного потенціалу (E_c) визначали із часової залежності зміни потенціалу.

Технологія виготовлення стрічок сплавів методом спінінгування розплаву на охолоджуючий елемент зумовлює відмінність елементного складу та структури між контактною (к) та зовнішньою (з) поверхнями [2,3]. Як окисиданти використовували 0.01 % водні розчини калій біхромату $K_2Cr_2O_7$, калій перманганату $KMnO_4$, натрій нітрити $NaNO_2$ та тетраетиламонійперхлорату $(C_2H_5)_4NClO_4$ (ТЕАПХ). Розчини оксидантів додавались до водного розчину натрій хлориду або в них попередньо витримувались зразки аморфного сплаву протягом (1÷5) годин.

Порівняння результатів потенціометричних досліджень активності контактної та зовнішньої поверхонь АМС $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ у 0.25М водному розчині NaCl та з додатками 0.01 % різних оксидантів (рис. 1, табл. 1) показало, що форма потенціометричних кривих у всіх середовищах, крім у присутності біхромат-іону, є, практично, однаковою. Близькими є також значення стаціонарних потенціалів, а також швидкість та тривалість їх встановлення. Найдодатніше значення, найменша швидкість та найбільший час встановлення стаціонарного потенціалу спостерігається, однак, у середовищі натрій хлориду з додатком біхромат-іону. Отже, поверхню АМС на основі заліза найкраще доокиснює біхромат-іон. Більший ефект спостерігається для зовнішньої поверхні. Очевидно, біхромат-іони сильніше адсорбуються на пасивній плівці і тим самим зменшують вільну енергію системи та збільшують її стабільність. З

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6

² Український державний лісотехнічний університет, 79057, м. Львів, вул. Генерала Чупринки, 105

³ Львівський медичний інститут, 79037, м. Львів, вул. Поліщука 76

метою заміни токсичного калій біхромату, сумісно вводили в розчин калій перманганат та тетраетиламоній перхлорат (рис. 2). Калій перманганат є досить добрим окисником, а тетраетиламоній перхлорат не є добрим окисдантом, оскільки іони ClO_4^- важко відновлюються. Однак, іони $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, добре адсорбуючись на межі електрод-розчин, створюють гідрофобний бар'єр, що є також антикорозійним чинником [2,3].

Таблиця 1. Результати потенціометричних досліджень активності АМС $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ у 0.25 М водному розчині NaCl та з додатками 0.01% оксидантів

Додатки	Поверхня	E_o , В	E_c , В	ΔE , В	t , с	$v \cdot 10^3$, В/с
-	к	-0.538	-0.695	-0.157	840	1.1
	з	-0.477	-0.697	-0.22	900	1.3
KMnO_4	к	-0.477	-0.682	-0.205	560	1.4
	з	-0.533	-0.721	-0.188	840	0.8
ТЕАПХ	к	-0.524	-0.694	-0.170	660	1.2
	з	-0.498	-0.712	-0.214	660	1.6
ТЕАПХ + KMnO_4	к	-0.488	-0.691	-0.203	840	1.1
	з	-0.497	-0.671	-0.174	570	1.2
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	к	-0.485	-0.660	-0.175	1140	0.4
	з	-0.451	-0.615	-0.164	720	0.1
NaNO_2	к	-0.494	-0.691	-0.197	720	1.2
	з	-0.485	-0.704	-0.219	900	0.9

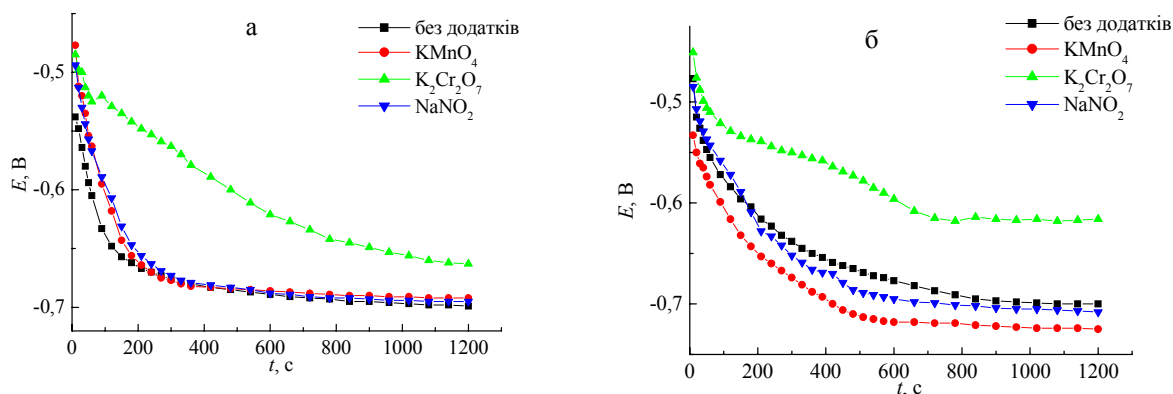


Рис. 1. Кінетика встановлення стаціонарного потенціалу контактної (а) та зовнішньої (б) поверхонь АМС $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ у 0.25М водному розчині NaCl та з додатками 0.01% водних розчинів оксидантів.

Стійкість та щільність захисних шарів залежить також від тривалості попереднього витримування у розчинах пасиваторів. Аналіз результатів потенціометричних досліджень активності зразків АМС на основі заліза, попередньо витриманих (1÷5) годин у водному розчині калій перманганату (рис. 3, табл. 2) показав, що незалежно від тривалості попереднього витримування у розчині калій перманганату форма потенціометричних кривих, практично, не змінюється.

Однак, із збільшенням часу формування захисних шарів значення стаціонарного потенціалу як контактної, так і зовнішньої поверхонь зсувається в анодний бік. Більший ефект впливу тривалості формування покривів спостерігається знову ж таки для зовнішньої поверхні сплаву. Для цієї ж поверхні спостерігається більша різниця між початковим та кінцевим значенням стаціонарного потенціалу. Якщо для контактної поверхні оптимальним є триваліше плівкоутворення, то для зовнішньої поверхні, після трьох годин тривалість попереднього витримування в розчині калій перманганату не має суттєвого впливу.

Практичне використання АМС на основі заліза зумовлює їх попадання в агресивне середовище та додатково інші навантаження, тому доцільною є вольтамперометрична оцінка хімічної активності АМС в розчинах натрій хлориду та з додатками окисників. Аналіз вольтамперограм (рис. 4, табл. 3) показує, що витримування сплавів в агресивному хлоридному середовищі при

додаткової циклічній зміні напруги зумовлює зниження корозійної стійкості залізозмісних сплавів, про що свідчить підвищення значень струмів корозії та зсув потенціалу корозії в катодну область.

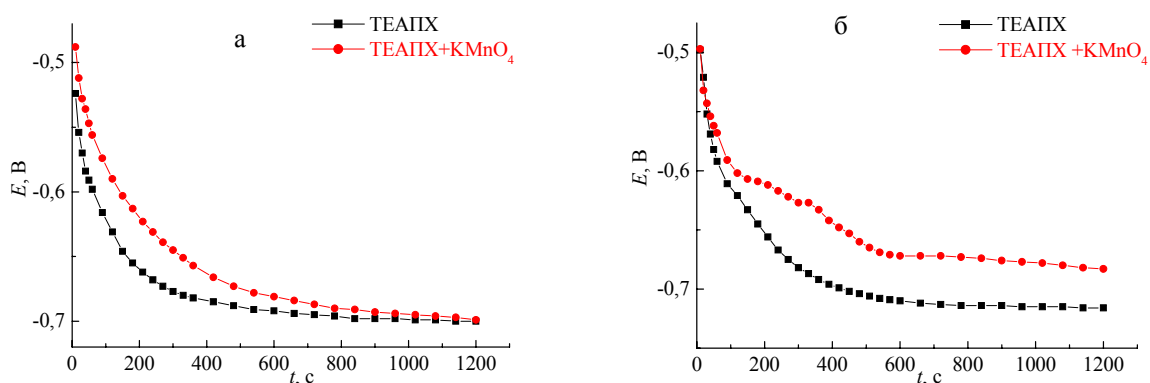


Рис. 2. Кінетика встановлення стаціонарного потенціалу контактної (а) та зовнішньої (б) поверхонь АМС $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ у 0.25 М водному розчині NaCl та з додатками 0.01% водних розчинів ТЕАПХ та $KMnO_4$.

Таблиця 2. Результати потенціометричних досліджень активності АМС $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$, попередньо витриманих у розчині $KMnO_4$, у 0.25 М водному розчині NaCl

Тривалість, хв	Поверхня	E_o , В	E_c , В	ΔE , В	t , с	$\nu \cdot 10^3$, В/с
60 хв	к	-0.548	-0.674	-0.126	960	0.8
	з	-0.503	-0.688	-0.185	1140	0.7
180 хв	к	-0.470	-0.677	-0.207	1140	1.2
	з	-0.310	-0.467	-0.177	1080	0.8
300 хв	к	-0.374	-0.544	-0.170	1140	0.5
	з	-0.178	-0.488	-0.310	1140	1.9

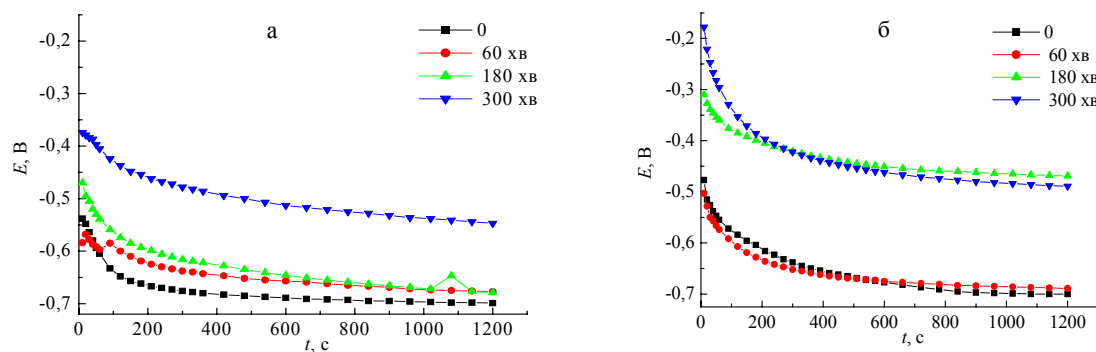


Рис. 3. Кінетика встановлення стаціонарного потенціалу контактної (а) та зовнішньої (б) поверхонь АМС $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$, попередньо витриманих у розчині $KMnO_4$, у 0.25 М водному розчині NaCl.

Для АМС $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ сумісна дія додатків окисників ($NaNO_2$ та $KMnO_4$) до розчину натрій хлориду зумовлює деяке зниження значень струмів корозії. Це вказує на різний механізм інгібування розчинення досліджуваного сплаву.

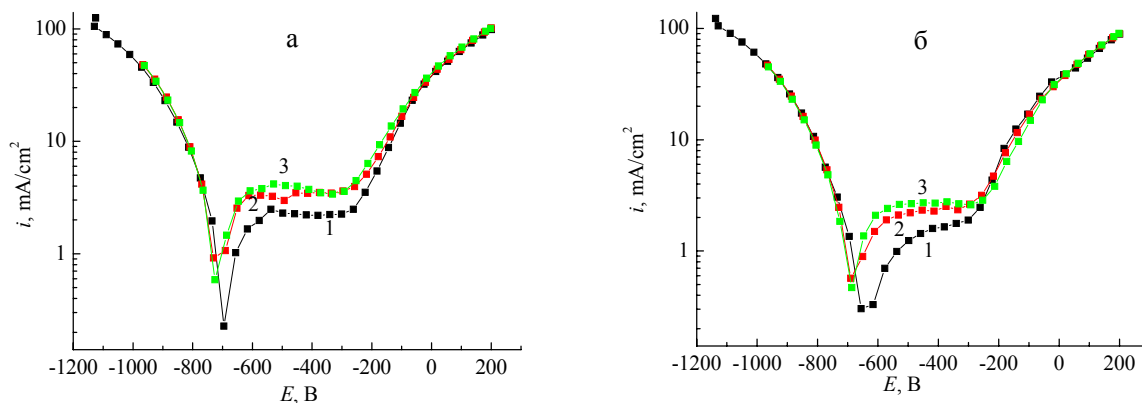


Рис. 4. Вольтамперограми AMC Fe_{75.8}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0} у 0,25 М водному розчині NaCl (а) та з додатками 0.01% водних розчинів NaNO₂ і KMnO₄ (б): 1-3-номер циклу.

Таблиця 3. Електрохімічні параметри корозії AMC Fe_{75.8}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0} у 0.25М водному розчині NaCl з додатками окисників

Додатки	Цикл	$E_{кор}$, В	$i_{кор}$, мА/см ²
-	1	-0.655	0.31
	2	-0.693	0.57
	3	-0.687	0.47
NaNO ₂	1	-0.693	0.45
	2	-0.690	0.66
	3	0.691	0.71
NaNO ₂ + KMnO ₄	1	-0.696	0.23
	2	-0.737	0.32
	3	-0.728	0.40

Отже, результати електрохімічних досліджень свідчать, що додатки окисників до розчину натрій хлориду зумовлюють зсув значень стаціонарних потенціалів у анодний бік. Причому суттєвіший вплив спостерігається для зовнішньої поверхні сплаву. Сумісне введення в розчин натрій хлориду калій перманганату та тетраетиламоній перхлорату підвищує інгібуючу здатність обох оксидантів, а тривалість попереднього витримання зразків AMC Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0} у водному розчині калій перманганату суттєво впливає на стійкість утворених поверхневих шарів.

Література

1. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л.: Химия, 1989. 456с.
2. Ковбуз М.О., Беднарська Л.М., Герцик О.М., Яцишин М.М., Носенко В.К. Укр. хім. журн. 2001. Т.67. №4. С.80-84.
3. Беднарська Л.М., Єзерська О. А., Ковбуз М.О., Герцик О.М. Вісн. Львів. ун-ту. Сер.хім. 2005. Вип.46. С.287-291.
4. Беднарська Л., Ковбуз М., Герцик О. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2006. Спец. вип. №5. С.889-894.
5. Baston A.S., Ferria M.G., Simoes A.M. Corros.Sci. 2006. №48. P.1500-1512.

Поступила в редакцію 15 июля 2009 г.

О. М. Герцик, Л. М. Беднарская, Н. Л. Пандьяк, А. О. Лема. Доокисление поверхности аморфных сплавов на основании Fe неорганическими анионами.

Методами потенциометрии и циклической вольтамперометрии в потенциодинамическом режиме исследовано электрохимическую коррозию аморфного сплава $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ в 0.25 М водном растворе NaCl и с добавками окислителей NaNO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ с поверхностно-активным катионом.

Ключевые слова: электрохимическая коррозия, аморфные металлические сплавы, окислители.

O. M. Hertsyk, L. M. Bednarska, N. L. Pandiak, A. O. Lema. Final oxydation of the surface of Fe-based amorphous alloys by inorganic anions.

The electrochemical corrosion of the amorphous alloy $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ in 0.25 M NaCl aqueous solution with oxidative admixtures NaNO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 and $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ containing surface active cation was investigated by potentiometry and cycling voltamperometry in potentiodynamic regime.

Key words: electrochemical corrosion, amorphous metallic alloys, oxidants.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).