

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АМОРФНОГО СПЛАВА В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ И В ВОДНЫХ СРЕДАХ

© 2020 г. О. К. Лебедева<sup>a,\*</sup>, Д. Ю. Кульгин<sup>a</sup>, А. Н. Захаров<sup>a,b</sup>, Л. М. Кустов<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

<sup>b</sup> Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

<sup>c</sup> Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, 119991 Москва, Россия

\*e-mail: lebedeva@general.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 23.01.2020 г.

После доработки 23.01.2020 г.

Принята к публикации 11.02.2020 г.

Изучено влияние предварительной обработки растворами бензойной кислоты в органическом растворителе на результат электрохимического окисления аморфного сплава Fe<sub>70</sub>Cr<sub>15</sub>B<sub>15</sub> в ионной жидкости тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия. Установлено, что характер и свойства поверхностных оксидных пленок влияют на результат электрохимического окисления сплава в ионной жидкости. При частичном удалении оксидных пленок раствором бензойной кислоты и последующем электроокислении в ионной жидкости на поверхности электрода выявлена наночастицная структура. Показано, что предварительная обработка сплава насыщенным раствором бензойной кислоты в ацетоне приводит к существенному анодному сдвигу коррозионного потенциала и формированию более эффективного защитного покрытия.

**Ключевые слова:** аморфный сплав Fe<sub>70</sub>Cr<sub>15</sub>B<sub>15</sub>, травление, бензойная кислота, электроокисление, ионная жидкость, наноструктуры

**DOI:** 10.31857/S0044453720110205

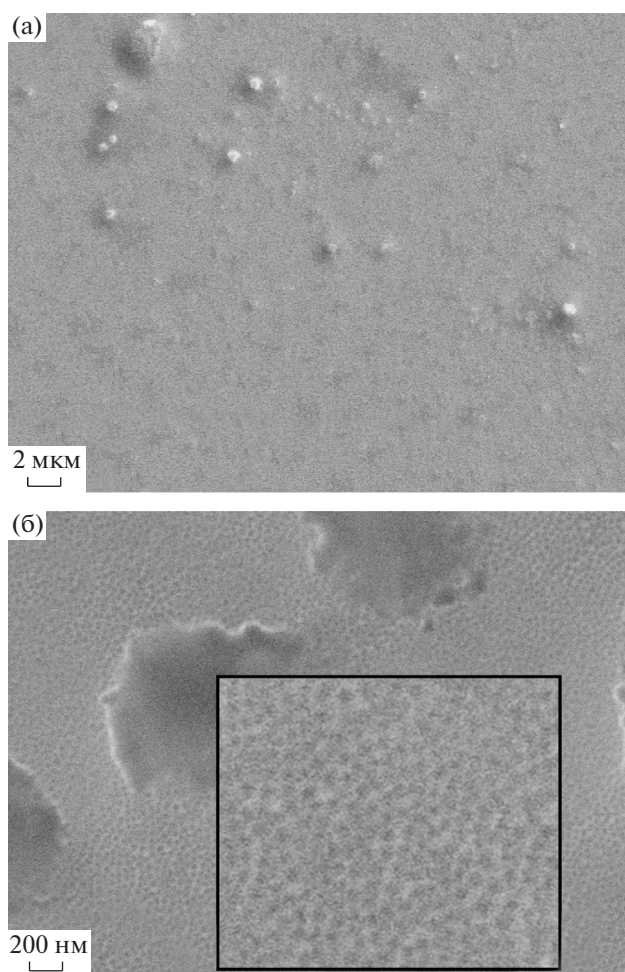
Аморфные многокомпонентные сплавы на основе железа привлекают возрастающее внимание благодаря высокой устойчивости по отношению к электрохимической питтинговой коррозии [1]. Защитные оксидные пленки на поверхности сплавов, легированных добавками хрома, не всегда обогащены легирующим компонентом и часто соответствуют по составу соотношению компонентов в сплаве [2]. Присутствие в сплаве третьего компонента неметаллической природы (Si, В и т.п.) также обычно позитивно отражается на антикоррозионных свойствах сталей [3], но может приводить к разрушению кристаллической структуры и аморфизации твердой фазы.

Аморфные легированные стали вызывают особый интерес как материалы, совместимые с биологическими тканями [4, 5], для которых одним из требований является устойчивость к различным видам коррозии. Цель данной работы – изучение электрохимического поведения аморфного сплава Fe<sub>70</sub>Cr<sub>15</sub>B<sub>15</sub> при анодировании в ионной жидкости – тетрафторборате 1-бутил-3-метилимидазолия [Bmim][BF<sub>4</sub>] (ИЖ) и антикоррозионных свойств по отношению к водной среде, имитирующей состав физиологического раствора.

Ионные жидкости (ИЖ) благодаря своим свойствам удовлетворяют всем требованиям “зеленой химии”. Широкое окно электрохимической стабильности делает их особенно привлекательными в качестве электролитов. ИЖ на основе аниона тетрафторбората гидрофобны и достаточно устойчивы, поскольку не подвергаются гидролизу, сопровождающемуся образованием фторсодержащих продуктов HPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и HF [6].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аморфный сплав Fe<sub>70</sub>Cr<sub>15</sub>B<sub>15</sub> готовили из В (99.99%), Fe (99.95%) и Cr (чистота 99.95%) по методике [7]. Морфологию и состав поверхности изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа EVO-50 Zeiss с энергодисперсионным рентгеновским (EDX) анализатором. Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (CuK<sub>α</sub>). По данным рентгенофазового анализа выявлено размытое гало, что свидетельствует об аморфном состоянии данного сплава. Аморфное состояние сплава подтверждено с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Jupiter STA 449



**Рис. 1.** Фотография, полученная методом сканирующей электронной микроскопии исходного образца поверхности аморфного сплава Fe70Cr15B15 (а) и сканирующая электронная микроскопия образца поверхности аморфного сплава Fe70Cr15B15 после обработки 0.013 М раствором бензойной кислоты в ацетоне и последующего анодирования в ионной жидкости; на вставке приведен фрагмент поверхности увеличенный в 2 раза (б).

F1(NETZSCH) в He. Предобработка поверхности сплава состояла в химическом травлении в ацетонных растворах бензойной кислоты в течение 60 мин. Для травления использовали бензойную кислоту с концентрациями 0.013 и 0.0065 моль/л. Анодирование проводили в ИЖ 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат в трехэлектродной ячейке с неразделенным катодно-анодным пространством в течение 100 с при плотности тока  $i = 12.5 \text{ mA cm}^{-2}$  с помощью потенциостата Autolab PGSTAT302N. Объем ИЖ составлял 2 мл. Рабочим электродом служил испытуемый образец ( $S = 0.4 \text{ cm}^2$ ). В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали платиновую

и серебряную проволоки соответственно. После травления образцы обрабатывали ультразвуком в ацетоне.

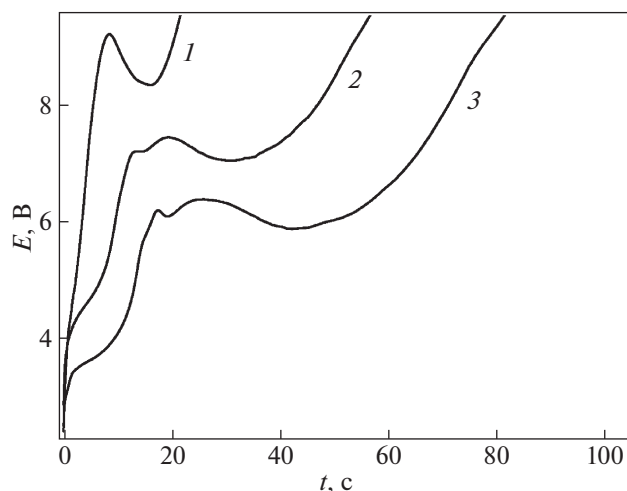
Коррозионные исследования проводили в трехэлектродной ячейке с разделенным катодно-анодным пространством с помощью потенциостата Autolab PGSTAT302N в растворе Рингера (6.5 г NaCl, 0.42 г KCl и 0.25 г CaCl<sub>2</sub> растворяли в 1 л) [8]. Скорость развертки составляла 1 мВ/с. Предварительно раствор продували аргоном. Рабочим электродом служила платинированная платина, вспомогательным – платиновая пластина, электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Интервал исследуемых потенциалов от  $-0.1$  до 1.4 В.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

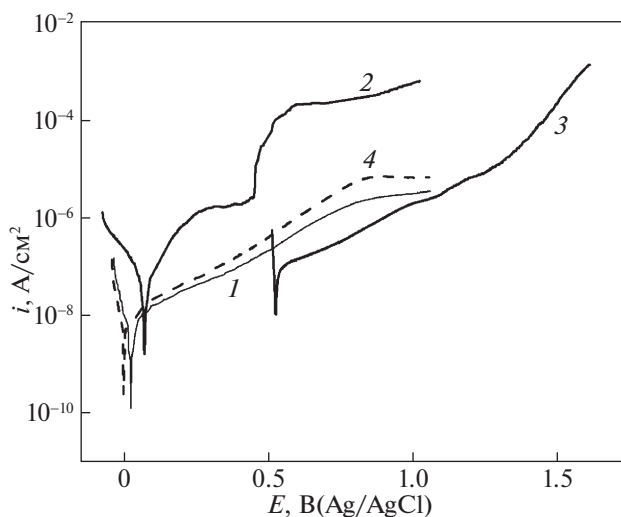
Трехкомпонентный аморфный сплав Fe70Cr15B15 устойчив в воздухе и практически не подвергается коррозии при температуре окружающей среды. Поверхность материала покрыта защитной оксидной пленкой, состав которой почти не отличается от соотношения между компонентами сплава (атомные отношения Fe:Cr в сплаве и в оксиде (EDX) составляют 4.6 и 4.4 соответственно). На рис. 1 представлена фотография, полученная методом сканирующей электронной микроскопии поверхности исследованных образцов. На рис. 1а представлена фотография фрагмента поверхности исходного образца, равномерно покрытого защитной оксидной пленкой.

При анодном воздействии в ИЖ электродный потенциал сплава сначала возрастает за счет электрохимического окисления поверхности (рис. 2), а затем падает в результате разрушения сплошности исходного оксидного покрытия (растрескивание). Состояние поверхностной оксидной пленки, отвечающее моменту отслаивания части исходного оксидного покрытия от поверхности сплава, показано на рис. 1б. При последующем анодировании сплава в ИЖ электродный потенциал закономерно возрастает вследствие увеличения толщины пленки, образующейся в результате электрохимического окисления компонентов сплава. Таким образом, экстремальный ход зависимости  $E-t$  для исходного образца аморфного сплава обусловлен изменением структуры защитного слоя при анодном воздействии в ИЖ.

На рис. 1б представлено изображение части поверхности образца аморфного сплава Fe70Cr15B15 после анодирования в течение 100 с. Следует отметить, что в результате анодирования исходного образца в ИЖ на поверхности сплава появляется наноразмерная ячеистая структура.



**Рис. 2.** Зависимости потенциала ( $E$ ) от времени ( $t$ ) при анодировании (5 мА) в ионной жидкости образцов аморфного сплава Fe70Cr15B15: исходного (1); предварительно травленого 0.0065 и 0.013 М  $C_6H_5COOH$  (2 и 3 соответственно) в ацетоне.



**Рис. 3.** Поляризационные кривые, полученные в водном растворе Рингера для образцов аморфного сплава Fe70Cr15B15: исходного после анодирования в ИЖ (100 мА) (1); предварительно обработанного 0.0065 М (2) и 0.013 М (3)  $C_6H_5COOH$  в ацетоне; исходного без анодирования (4).

Аналогичное явление наблюдали ранее на никеле и стали [9] и на сплаве Zr67Ni30Si3 [10].

С целью выяснения роли исходной оксидной пленки в образовании упорядоченной ячеистой наноструктуры поверхность аморфного сплава Fe70Cr15B15 перед анодированием в ИЖ обрабатывали растворами бензойной кислоты в органическом растворителе (ацетоне). На рис. 1б представлено изображение части поверхности аморфного сплава после травления 0.0065 М раствором бензойной кислоты и последующего анодирования в ИЖ. Как видно из представленных данных, появление ячеистой структуры на поверхности сплава наблюдается на образце, предварительно обработанном разбавленной бензойной кислотой. Следовательно, самоорганизация поверхности образца происходит исключительно в присутствии исходной оксидной пленки.

Коррозионные свойства аморфного трехкомпонентного сплава Fe70Cr15B15 изучены в растворе Рингера, состав которого имитирует физиологический раствор. Для сравнения также были рассмотрены коррозионные свойства образцов, предварительно обработанных растворами бензойной кислоты. Результаты представлены на рис. 3. Согласно полученным данным, максимальной коррозионной устойчивостью обладает образец, предварительно обработанный концентрированным (0.013 М) раствором бензойной кислоты, которая полностью разрушает защитный оксидный слой. Коррозионный потенциал этого образца в растворе Рингера смещается в анодную область на  $\sim 0.5$  В по сравнению с исход-

ным образцом. С другой стороны, частичное удаление оксидной пленки исходного образца разбавленной бензойной кислотой почти не отражается на величине коррозионного потенциала.

Таким образом, можно предположить, что электрохимическое окисление аморфного сплава Fe70Cr15B15 в растворе Рингера после удаления природной оксидной пленки бензойной кислотой способствует формированию более эффективного защитного покрытия, обусловленного, вероятно, поверхностными бензоатами железа и хрома [11].

Авторы благодарят В.С. Снытко, И.И. Кузнецову и И.В. Балыкову за помощь в подготовке данной публикации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nowak W.B., Okorie B.A. // Corrosion. 1982. V. 38. № 6. P. 314. <https://doi.org/10.5006/1.3621691>
2. Paredes V., Salvagni E., Rodriguez E. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2014. V. 25. № 2. P. 311. <https://doi.org/10.1007/s10856-013-5083-2>
3. Wang C., Zheng H., Ding H. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 766. P. 649. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.368>
4. Huber M., Reinisch G., Trettenhahn G. et al. // Acta Biomater. 2009. V. 5. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.07.032>

5. *Stainless Steels for Medical and Surgical Applications. Symposium on Stainless Steels for Medical and Surgical Applications* / Ed. by *G.L. Winters, M.J. Nutt*. ASTM International, 2003. 276 p. ISBN 0-8031-3459-2.
6. *Sowmiah S., Srinivasadesikan V., Tseng M.C. et al.* // *Molecules*. 2009. V. 14. № 9. P. 3780.  
<https://doi.org/10.3390/molecules14093780>
7. *Zhijie Y., Jinfu L., Shunrong H. et al.* // *Mater. Trans.* 2003. V. 44. P. 709.  
<https://doi.org/10.2320/matertrans.44.709>
8. *Gabriel S.B., Panaino J.V.P., Santos I.D. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 536S. P. S208.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.035>
9. *Lebedeva O., Kudryavtsev I., Kultin D. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 21293.  
<https://doi.org/10.1021/jp507319r>
10. *Калмыков К.Б., Дмитриева Н.Е., Лебедева О.К. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 12. С. 2801.
11. *El-Kashlan H.M.* // *Asian J. Chem.* 2011. V. 23. № 12. P. 5235.