

УДК 54-161+544.653.22

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2023.73.144>

*Оксана ГЕРЦИК¹, Мирослава КОВБУЗ¹, Ольга ЄЗЕРСЬКА²,
Наталія ПАНДЯК³, Мирослава ТАШАК⁴*

ОСОБЛИВОСТІ АДСОРБЦІЇ СПИРТІВ НА ПОВЕРХНІ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ

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

²Fraunhofer Institut Fertigungstechnik Materialforschung,
Бремен, Germany

³Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна

⁴Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Степана Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

Досліджено особливості адсорбції ізопропілового спирту на поверхні стрічкових аморфних металевих сплавів (АМС) $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$, $Fe_{73.1}Cu_{1.0}Nb_{3.0}Si_{15.5}B_{7.4}$ та $Fe_{51.7}Ni_{21.7}Cr_{6.2}Mo_{0.6}V_{1.5}Si_{5.2}B_{13.1}$.

Методами вольтамперометрії та хронопотенціометрії визначено електрохімічні параметри АМС-електродів у водному розчині натрій хлориду та ізопропілового спирті, а також після попереднього витримування сплавів у ізопропілового спирті. З'ясовано, що внаслідок попереднього витримування АМС-електродів у ізопропілового спирті, на поверхні створюються адсорбційні та додатково дифузійні шари, які достатні для блокування корозійного процесу. Однак адгезія спиртових молекул на поверхні досліджуваних АМС є нетривкою.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, електрохімічні параметри, адсорбція, ізопропіловий спирт.

Вступ

Адсорбція має специфічний вплив на електрохімічні процеси, особливо на ті, які відбуваються в гетерогенних системах. Широко відомим прикладом цього є процеси корозії, що постійно загрожують індустрії [1–4]. Правильно використана адсорбція речовин, які інгібують окиснювальні реакції, у більшості випадків запобігає корозійному руйнуванню [5,6].

Відомо [7], що за йонним механізмом на межі створення подвійного електричного шару (ПЕШ) активний метал/агресивне середовище виникає негативний заряд, а малоактивні метали, що виявляють помітнішу окиснювальну здатність,

притягують катіони з розчину, внаслідок чого виникає позитивний заряд. У першому і другому випадках, коли електродний матеріал малоактивний, ПЕШ доповнюється адсорбційно орієнтованими дипольними молекулами розчинника [8, 9]. Аморфні металеві сплави, що містять не менше трьох металевих компонентів, ускладнюють будову ПЕШ не тільки через різний ступінь окиснення елементів, розмір іонізованих атомів, а також їх індивідуальної спорідненості (сольватації) до компонентів розчину (табл. 1).

Таблиця 1

Значення стандартних електродних потенціалів, енергій іонізації, атомних радіусів та електронегативностей металевих компонентів аморфних сплавів

Table 1

Values of standard electrode potentials, ionization energies, atomic radii and electronegativities of metal components of amorphous alloys

Елемент	$E^{\circ}_{ст.}$, В	$E_{іон.}$, кДж/моль	$r_{ат.}$, нм	Електронегативність (за Полінгом)
Fe	-0,44	759,1	0,126	1,83
Cr	-0,74	652,4	0,130	1,66
Nb	–	663,6	0,146	1,60
Mo	–	684,8	0,139	2,16
Ni	-0,25	736,2	0,124	1,91
Cu	0,34	745,0	0,128	1,90
V	-1,12	650,1	0,134	1,63

Заряди подвійного електричного шару у різних частинах його поверхні неоднакові і не фіксовані. Величина ефективного заряду на певній ділянці ПЕШ визначається надлишком заряду, наприклад, додатних іонів над зарядами від'ємних і має статистичний характер. Отже, адсорбція іонів атомів і молекул зумовлена хімічною взаємодією, яка накладається на суто електростатичне притягання або відштовхування і цим ускладнює будову ПЕШ.

У водних розчинах електролітів перший шар на поверхні металевого електрода формується йонами, щільно притягнутими до поверхні металу. Друга поверхнева частина ПЕШ утворена йонами, які є над поверхнею на відстані, яка приблизно дорівнює або більша від його радіуса.

Окрім електростатичних сил, іони можуть притягатися до поверхні специфічними адсорбційними силами. У певних випадках специфічна адсорбція проявляється у відштовхуванні йонів від поверхні і тоді дія електричних сил послаблюється. Крім того, взаємодія між адсорбатом і адсорбентом (орбітальна) зумовлюється перенесенням електронів та утворенням адсорбційних комплексів і координаційних зв'язків. У такому випадку може відбуватися повне або часткове перенесення заряду від донора до акцептора електронів – атома металу.

Адсорбція спиртів на поверхні аморфних сплавів відбувається за схемою багатостадійного гетерогенного процесу з участю металевих складових поверхні: спочатку такі молекули, як ізопропанол, конкурентно витісняють молекули води і за рахунок електростатичних сил притягуються до поверхні. Поряд з фізичною взаємодією може відбуватися донорно-акцепторна взаємодія з перенесенням заряду від Н–О– групи спирту до окремих металевих атомів АМС – поверхні або їхніх оксидів.

При енергетичній неоднорідності поверхні АМС [10–18], яка проявляється в процесі електрохімічної корозії, надлишкові заряди можуть створювати додаткові анодні/катодні зони, тобто локальні центри адсорбції.

Матеріали та методика експерименту

Досліджували особливості адсорбції ізопропілового спирту на поверхні стрічкових аморфних сплавів на основі Fe: Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{14,0}B_{6,0} (АМС-1), Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4} (АМС-2) та Fe_{51,7}Ni_{21,7}Cr_{6,2}Mo_{0,6}V_{1,5}Si_{5,2}B_{13,1} (АМС-3). У випадку стрічкових АМС, одержаних методом надшвидкого охолодження розплаву (НШОР), розрізняють контактну поверхню (к), яка безпосередньо формується із розплаву на охолоджуючому елементі та зберігає дещо вищий ступінь аморфності [10] порівняно з зовнішньою поверхнею (з).

Електрохімічні дослідження АМС-електродів у 0,5 М водному розчині NaCl та ізопропіловому спирті проводили методом хронопотенціометрії та вольтамперометрії з використанням потенціостату Jaissle Potentiostat-Halvanostat IPM 88 PC-R.

Склад поверхні стрічок АМС визначали з використанням енергодисперсійного аналізу [9].

Результати та обговорення

З використанням енергодисперсійного аналізу визначили склад контактної поверхні стрічок АМС (табл. 2). Значення, наведені в таблиці у дужках, визначені без врахування вмісту бору, спектр якого перекривається з іншими елементами і зумовлює велику похибку. В процесі миттєвого охолодження розплаву легкі елементи, такі як бор, з високою дифузійною здатністю мігрують до поверхні стрічки і на межі концентруються вище середнього вмісту у зразку.

Таблиця 2

Результати визначення елементного складу контактної поверхні стрічки АМС (ат. %)

Table 2

The results of determining the elemental composition of the contact surface of the AMC tape (at. %)

	Fe	Ni	Mo	Cu	Nb	Cr	V	Si	B
АМС-1	40,78 (91,04)	0,60 (1,13)	0,80 (0,58)	–	–	–	–	3,60 (1,25)	45,75 (0)
АМС-2	72,26 (78,77)	–	–	1,13 (1,29)	2,59 (2,65)	–	–	15,56 (17,1)	8,46 (0)
АМС-3	34,09 (35,69)	17,33 (28,61)	0,01 (0,02)	–	–	4,96 (8,08)	1,38 (2,26)	2,97 (5,23)	39,1 (0)

Структурні параметри (S_1 – площа максимуму, r_1 – середня міжатомна відстань, $\alpha(S_1)$ – структурний параметр, Z_{\max} , Z_{sym} – координаційні числа, визначені за максимальним і симетричним виділенням площі максимуму, L – розмір кристалітів Fe(Si) стрічкових сплавів Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{14,0}B_{6,0} та Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4} (табл. 3) свідчать про аморфність обох зразків.

Результати дифрактометричних досліджень виявили у Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{14,0}B_{6,0} наявність мікрообластей з різним типом ближнього порядку, але якщо середня міжатомна відстань $r_1 = 0,253$ нм і є близькою до суми двох атомних радіусів Fe ($r_{\text{Fe}}=0,127$ нм), то це свідчить про домінуючий вплив мікроутворень типу α -Fe у

формуванні ближнього порядку [19, 20]. У $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ простежується препік у області малих кутів розсіяння, що характеризує мікрогетерогенну структуру аморфного сплаву, зумовлену формуванням у аморфній фазі з топологічним ближнім порядком мікрообластей з хімічним типом упорядкування і можливістю утворення хімічних сполук $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3Si , кластерів Fe_{23}B_6 [19]. Кластер Fe_{23}B_6 за вищих температур нестійкий і при $L \approx 2$ розкладається на кластери з ближнім хімічним порядком типу Fe_3Si розмірами 1,0–1,5 нм. Очевидно наявність Nb та Cu у АМС-2 стабілізує поверхневі шари.

Таблиця 3

Структурні параметри стрічкових аморфних сплавів ($T=293 \pm 0,5$ К)

Table 3

Structural parameters of tape amorphous alloys ($T=293 \pm 0.5$ K)

АМС	$S_1, \text{нм}^{-1}$	$r_1, \text{нм}$	$\alpha(S_1)$	Z_{\max}	Z_{sym}	$L, \text{нм}$
$\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$	30,6	0,253	3,14	11,4	11,8	1,8
$\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$	30,9	0,256	3,51	12,1	11,4	1,7

Вольтамперометричні характеристики контактної (κ) та зовнішньої (ζ) поверхонь вихідних АМС у 0,5 М водному розчині NaCl за 293 К (табл. 4) підтвердили вищу ймовірність виникнення оксидних захисних шарів на поверхні тих аморфних металевих сплавів, які містять, окрім феруму, метали з вищою спорідненістю до кисню і ймовірністю утворення реакційноздатних інтерметалічних сполук. Оскільки зовнішня поверхня стрічки сплавів під час охолодження розплаву контактує з повітрям і має змогу вкриватися захисною оксидною плівкою, то це зумовлює в однакових умовах дослідження зменшення величини струму корозії і зсув потенціалів корозії в анодний бік (табл. 4).

Наявність в аморфних сплавах металевих компонентів Mo, Cu, Nb, Cr, V (табл. 1) визначає їх спорідненість до кисню і формування поверхневих оксидних захисних шарів. У випадку вихідних зразків АМС за результатами вольтамперометричних досліджень (табл. 4) зберігається виявлена закономірність [10] швидкого окиснення зовнішньої поверхні стрічки під час охолодження з розплаву. Попередня 60 хвилинна витримка зразків у ізопропанолі руйнує оксидний шар і значення потенціалів корозії контактної і зовнішньої поверхонь АМС-1 і АМС-2 збігаються. У випадку АМС-3 оксиди хрому і ванадію виявляють вищу адгезійну здатність особливо до зовнішньої поверхні стрічки сплаву, але в цілому корозійна тривкість його знижується.

У ізопропанолі без електроліту вольтамперограма зразка АМС-1 має класичну форму, що свідчить про електрохімічні процеси у присутності кисню і води у спиртовому середовищі (рис. 1). Однак суттєвий анодний зсув вольтамперограм, зумовлений органічним середовищем, свідчить про пасивацію металевої поверхні. Кількість електроносіїв в об'ємі зменшується приблизно на 4–5 порядків, але нижча активність, як і у водних розчинах, простежується у випадку зовнішньої поверхні.

На поверхні металевого електрода можуть відбуватися самочинні процеси, якщо метал і його частинки в розчині не перебувають у рівновазі. Якщо через реакцію повільно змінюється склад розчину або до реагуючої поверхні постійно

підводяться реагуючі частинки, тоді може встановлюватися стаціонарний режим процесу корозії, який простежується у випадку корозії АМС у ізопропанолі.

Таблиця 4

Результати вольтамперометричних досліджень контактної (κ) та зовнішньої (з) поверхонь АМС у 0,5 М водному розчині NaCl (T=298 К)

Table 4

The results of voltammetric studies of the contact (κ) and outer (з) surfaces of the AMC in a 0.5 M NaCl aqueous solution (T=298 K)

АМС	Поверхня	Вихідні АМС		Попередньо витр. в ізопропанолі*		В ізопропанолі**	
		$E_{кор}$, В	$i_{кор}$, А/см ²	$E_{кор}$, В	$i_{кор}$, А/см ²	$E_{кор}$, В	$i_{кор}$, А/см ²
Fe _{78,5} Ni _{1,0} Mo _{0,5} Si _{14,0} B _{6,0} (АМС-1)	κ	-0,77	$1,5 \cdot 10^{-7}$	-0,76	$6,6 \cdot 10^{-7}$	0,04	$5,0 \cdot 10^{-11}$
	з	-0,71	$1,2 \cdot 10^{-8}$	-0,76	$2,2 \cdot 10^{-8}$	-0,02	$2,7 \cdot 10^{-11}$
Fe _{73,1} Cu _{1,0} Nb _{3,0} Si _{15,5} B _{7,4} (АМС-2)	κ	-0,68	$2,6 \cdot 10^{-8}$	-0,65	$3,6 \cdot 10^{-8}$	–	–
	з	-0,48	$5,9 \cdot 10^{-8}$	-0,66	$3,8 \cdot 10^{-8}$	–	–
Fe _{51,7} Ni _{21,7} Cr _{6,2} Mo _{0,6} V _{1,5} Si _{5,2} B _{13,1} (АМС-3)	κ	-0,25	$3,3 \cdot 10^{-9}$	-0,48	$1,4 \cdot 10^{-9}$	–	–
	з	-0,21	$7,0 \cdot 10^{-10}$	-0,26	$1,2 \cdot 10^{-8}$	–	–

*—Попередньо витримані 60 хв у ізопропанолі;

**—вольтамперограми, зняті в ізопропанолі без NaCl.

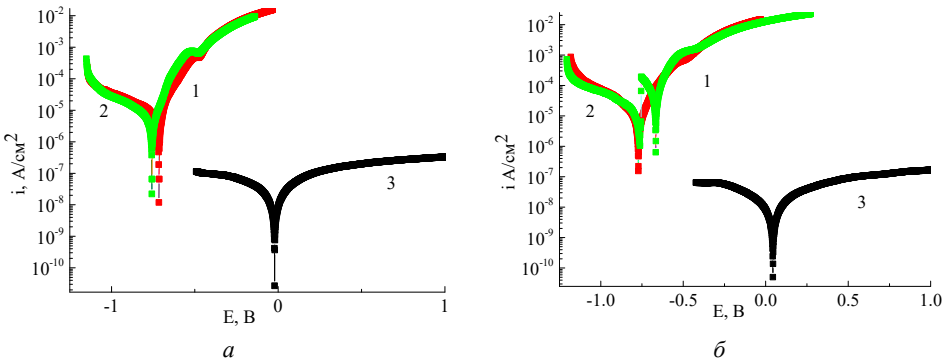


Рис. 1. Вольтамперограми зовнішньої (а) та контактної (б) поверхонь АМС-1 електрода у 0,5 М водному розчині NaCl: 1 – вихідний зразок; 2 – попередньо витриманий 60 хв у ізопропанолі; 3 – у відсутності електроліту у ізопропанолі.

Fig. 1. The voltammograms of the external (a) and contact (b) surfaces of the AMA-1 electrode in a 0.5 M NaCl aqueous solution: 1 – initial sample; 2 – previously aged for 60 minutes in isopropanol; 3 – in the absence of an electrolyte in isopropanol.

Багатокомпонентна поверхня аморфних сплавів (табл. 4) у контакті з агресивним газовим чи рідинним середовищами локально окиснюється і стає реакційно-неоднорідною, але завжди у підсумку створюється пасивуючий захист помітно сильніший порівняно з кристалічною поверхнею аналогічного вихідного елементного складу [13].

На поверхні металевого електрода можуть відбуватися самочинні процеси, якщо метал і його частинки в розчині не перебувають у рівновазі. Якщо через реакції повільно змінюється склад розчину або до реагуючої поверхні постійно підводяться реагуючі частинки, тоді може встановлюватися стаціонарний режим процесу корозії. Хронопотенціометричним методом у відсутності зовнішніх збудників (потенціалу, температури) одержано результати, що підтверджують не тільки різницю реакційної активності зовнішньої та контактної поверхонь стрічок АМС, а й також їхню здатність адсорбувати електрохімічно нейтральні молекули спиртів (зокрема ізопропілового), який володіє досить високою спорідненістю до металевих поверхонь. Несиметричність розподілу заряду його молекули зумовлює йонізацію ($E_{\text{іоніз.}} = 10,1 \pm 0,1 \text{ eV}$) [14] і підсилює специфічну адсорбцію на металевій поверхні. Наприклад, введення у водний розчин електроліту спиртів: метанолу, пропанолу, бутанолу зумовлює помітне зміщення потенціалу ПЕШ і корозії у катодну область.

Адсорбуючись на металевій поверхні, молекули ізопропанолу руйнують захисний оксидний шар і активують розчинення металу (рис. 2). Особливо це помітно на зовнішній поверхні стрічок АМС-1 та АМС-2. Тим не менше у АМС-3, що містить елементи Cr, Mo, V, оксиди, володіючи високою адгезією до поверхні сплаву, не піддаються заміщенню молекулами ізопропанолу.

Внаслідок 60 хвилинного попереднього витримання АМС-електродів у ізопропіловому спирті, на поверхні створюються адсорбційні шари $\sim 10^{-10}$ м і додатково дифузійні 10^{-9} – 10^{-5} м, достатні для блокування корозійного процесу, але адгезія спиртових молекул не міцна і нетривала, тому використовувати ізопропіловий спирт для інгібування корозії недоцільно.

Якщо молекули спирту та води значно різняться за полярністю, то взаємодія між ними незначна, а поверхнева енергія велика. Це створює сприятливі умови для адсорбції ізопропанолу. Що більша поверхнева енергія, то вища ймовірність зниження її завдяки адсорбції розчиненої речовини, яка має середню полярність. Однак у системі вода – ізопропанол – металева поверхня швидка адсорбція цього спирту не є термодинамічно виправданою.

Висновки

Отже, вольтамперометричні характеристики контактної та зовнішньої поверхонь вихідних АМС у 0,5 М водному розчині NaCl за 293 К підтвердили вищу ймовірність виникнення оксидних захисних шарів на поверхні тих аморфних металевих сплавів, які містять, окрім феруму, метали з вищою спорідненістю до кисню і ймовірністю утворення реакційноздатних інтерметалічних сполук. Зовнішня поверхня стрічки сплавів під час охолодження розплаву контактує з повітрям і має змогу вкриватися захисною оксидною плівкою, що зумовлює в однакових умовах дослідження зменшення величини струму корозії і зсув потенціалів корозії в анодний бік, тобто вищу корозійну тривкість.

Попередня 60 хвилинна витримка зразків у ізопропанолі руйнує оксидний шар і значення потенціалів корозії контактної та зовнішньої поверхонь

$\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ і $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$, практично, збігаються. У випадку $\text{Fe}_{51,7}\text{Ni}_{21,7}\text{Cr}_{6,2}\text{Mo}_{0,6}\text{V}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13,1}$ оксиди хрому і ванадію виявляють вищу адгезійну здатність, особливо до зовнішньої поверхні стрічки сплаву, але в цілому корозійна тривкість його знижується.

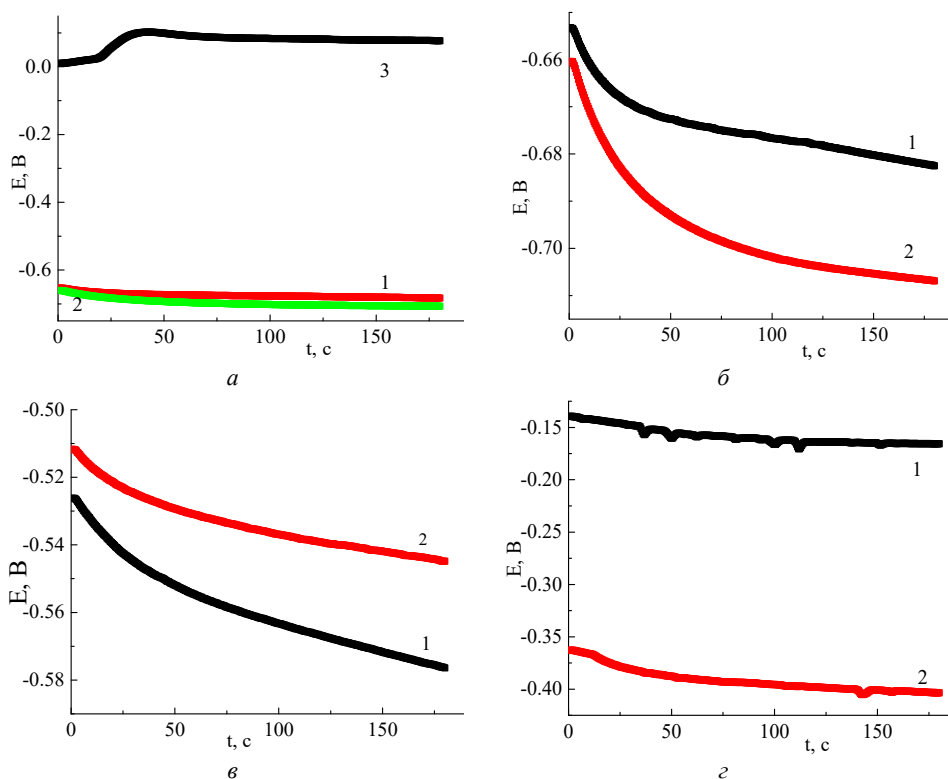


Рис. 2. Хронопотенціограми контактних поверхонь АМС-1 (а, б), АМС-2 (в) та АМС-3 (г) електродів у 0,5 М водному розчині NaCl: 1 – вихідний зразок; 2 – попередньо витриманий 60 хв у ізопропанолі; 3 – у відсутності електроліту в ізопропанолі.

Fig. 2. Chronopotentiograms of contact surfaces of AMA-1 (a, b), AMA-2 (c) and AMA-3 (d) electrodes in 0.5 M NaCl aqueous solution: 1 – initial sample; 2 – previously aged for 60 minutes in isopropanol; 3 – in the absence of an electrolyte in isopropanol.

Внаслідок 60 хвилинного попереднього витримання $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ -електродів у ізопропіловому спирті на поверхні створюються адсорбційні шари та додатково дифузійні, які достатні для блокування корозійного процесу. Однак адгезія спиртових молекул не міцна і нетривала, тому, очевидно, що використовувати ізопропіловий спирт для інгібування процесів корозії недоцільно.

Подяка

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (№ державної реєстрації держбюджетної теми:

0123U101830 “Нанокристалізація аморфних сплавів на основі кобальту: кінетика, властивості, застосування”).

This work was partly supported by the Simons Foundation (Award Number: 1037973).

ЛІТЕРАТУРА

1. *Russev K., Stojanova L.* Properties and Applications of Amorphous Metallic Alloys. In: *Glassy Metals*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2016. – 250 p. (https://doi.org/10.1007/978-3-662-47882-0_13).
2. *Davies H., Gibbs M.* Amorphous Alloys. *Handbook of Magnetism and Advanced Materials*. London: John Wiley & Sons, 2007. 1801 p. (<https://doi.org/10.1002/9780470022184.hmm401>).
3. *Souza C.A.C., Ribeiro D.V., Kiminami C.S.* Corrosion resistance of Fe–Cr-based amorphous alloys: An overview. *J. Non-Crystal. Solids*. 2016. Vol. 442. P. 56–66. (<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.009>).
4. *Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Hula T.H., Korniy S.A., Yezerska O.A., Pandiak N.L.* Corrosion Resistance of Modified Amorphous Alloys Based on Iron in Sulfuric Acid. *Mater. Sci*. 2021. Vol. 56(6). P. 755–763. (<https://doi.org/10.1007/s11003-021-00492-8>).
5. *Hertsyk O.M., Hula T.H., Kovbuz M.O., Pandiak N.L., Ezers'ka O.A.* Adsorption of organic peroxides on the surface of amorphous alloys for the drugs immobilization. *Phys. Chem. Solid State*. 2022. Vol. 23(3). P. 517–523. (<https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.517-523>).
6. *Rugmini A.P., Anupama R.P., Ramya K., Sam J., Abraham J.* Protection of mild steel in hydrochloric acid using methyl benzimidazole substituted 1, 3, 4 - oxadiazole: computational, electroanalytical, thermodynamic and kinetic studies. *J. Adhes. Sci. Technol*. 2019. Vol. 33(20). P. 2227–2249. (<https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1637169>).
7. *Boychyshyn L.M., Hertsyk O.M.* Amorphous metal alloys: processes at the boundary of phase separation. – Lviv: Scientific and Publishing Center of the Shevchenko Scientific Society, 2022. – 152 p. (in Ukrainian).
8. *Shijie Zhu, Zhongbin Ye, Zhezhi Liu, Zhonghua Chen, Jun Li, Zuping Xiang.* Adsorption Characteristics of Polymer Solutions on Media Surfaces and Their Main Influencing Factors. *Polymers*. 2021. Vol. 13(11). P. 1774. (<https://doi.org/10.3390/polym13111774>).
9. *Bi H., Meng S., Li Y., Guo K., Chen Y., Kong J., Yang P., Zhong W., Liu B.* Deposition of PEG onto PMMA microchannel surface to minimize nonspecific adsorption. *Lab Chip*. 2006. Vol. 6. P. 769–775. (<https://doi.org/10.1039/B600326E>).
10. *Boichyshyn L., Danyliak M.-O., Partyka M.* Nanogeometry of surface of the Fe₈₂Nb₂B₁₄REM₂ (REM = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous alloys. *Visn. Lviv Univer. Ser. Chem*. 2017. Vol. 58(2). P. 507–514. (in Ukrainian).
11. *Hennayaka H.M.M.N., Lee H.S., Yi S.* Surface oxidation of the Fe based amorphous ribbon annealed at temperatures below the glass transition temperature. *J. Alloys Compd*. 2015. Vol. 618. P. 269–279. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.160>).
12. *Guo C., Zheng Y., Ran J., Xie F., Jaroniec M., Qiao S.Z.* Engineering High-Energy Interfacial Structures for High-Performance Oxygen-Involving Electrocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed*. 2017. Vol. 56(29). P. 8539–8543. (<https://doi.org/10.1002/anie.201701531>).
13. *Gupta S., Qiao L., Zhao S., Xu H., Lin Y., Devaguptapu S.V., Wang X., Swihart M.T., Wu G.* Highly Active and Stable Graphene Tubes Decorated with FeCoNi Alloy Nanoparticles via a Template - Free Graphitization for Bifunctional Oxygen Reduction and Evolution. *Adv. Energy Mater*. 2016. Vol. 6. P. 1601198. (<https://doi.org/10.1002/aenm.201601198>).

14. *Xiao-Meng Liu, Xiaoyang Cui, Kamran Dastafkan, Hao-Fan Wang, Cheng Tang* Recent advances in spinel-type electrocatalysts for bifunctional oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *J. Energy Chem.* 2021. Vol. 53. P. 290–302. (<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.012>).
15. *Miracle D.B.* The efficient cluster packing model – an atomic structural model for metallic glasses. *Acta Mater.* 2006. Vol. 54(16). P. 4317–4336. (<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.06.002>).
16. *Sheng H.W., Luo W.K., Alamgir F.M., Bai J.M., Ma E.* Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature.* 2006. Vol. 439. P. 419–425. (<https://doi.org/10.1038/nature04421>).
17. *Cheng Y.Q., Ma E.* Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses. *Prog. Mater. Sci.* 2011. Vol. 56. P. 379–473. (<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.12.002>).
18. *Ma D., Stoica A.D., Wang X.L.* Power-law scaling and fractal nature of medium-range order in metallic glasses. *Nat. Mater.* 2009. Vol. 8(1). P. 30–34. (<https://doi.org/10.1038/nmat2340>).
19. *Nykyruy Y., Kulyk Y, Mudry S., Prunitsa V., Borysiuk A.* Structure and physical properties changes of Fe-based amorphous alloy induced by Joule-heating. *Appl. Nanosc.* 2023. P. 1–12. (<https://doi.org/10.1007/s13204-023-02871-w>).
20. *Smolyakov O.V., Girzhon V.V., Mudry S.I., Nykyruy Y.S.* Explosive crystallisation of metal glasses based on Fe-B during pulsed laser heating. *Experiment and modelling. Arch. Mater. Sci. Engin.* 2023. Vol. 119(2). P. 49–55. (<https://doi.org/10.5604/01.3001.0053.4740>).

SUMMARY

Oksana HERTSYK¹, Myroslava KOVBUZ¹, Olga YEZERSKA², Natalia PANDIAK³, Myroslava TASHAK⁴

FEATURES OF ADSORPTION OF ALCOHOL ON THE SURFACE AMORPHOUS METAL ALLOYS

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

²*Fraunhofer Institut Fertigungstechnik Materialforschung,
Bremen, Germany*

³*Ukrainian National Forestry University,
Gen. Chuprynka Str. 103, 79057 Lviv, Ukraine*

⁴*Lviv Polytechnic National University,
St. Geoge's Square, 5, 79013 Lviv, Ukraine*

Adsorption has a specific effect on electrochemical processes, especially those occurring in heterogeneous systems. Adsorption of alcohols on the surface of amorphous alloys occurs according to the scheme of a multistage heterogeneous process with the participation of metal components of the surface: first, molecules such as isopropanol competitively displace water molecules and are attracted to the surface due to electrostatic forces. Along with the physical interaction, a donor-acceptor interaction can occur by charge transfer from the H-O group of the alcohol to individual metal atoms of the AMA surface or their oxides.

Voltammetric characteristics of the contact and outer surfaces of the original AMA in a 0.5 M NaCl aqueous solution at 293 K confirmed the higher probability of the appearance of oxide protective layers on the surface of those amorphous metal alloys that contain, in addition to ferrum, metals with a higher affinity for oxygen and the probability of the formation of reactive intermetallic compounds. Since the outer surface of the alloy strip during the cooling of the melt comes into contact with air and has the possibility to be covered with

a protective oxide film, this leads to a decrease in the corrosion current and a shift of the corrosion potentials in the anodic direction under the same research conditions.

Being adsorbed on the metal surface, isopropanol molecules destroy the protective oxide layer and activate the dissolution of the metal. This is especially noticeable on the outer surface of $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{14,0}\text{B}_{6,0}$ and $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ tapes. Nevertheless, in $\text{Fe}_{51,7}\text{Ni}_{21,7}\text{Cr}_{6,2}\text{Mo}_{0,6}\text{V}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{13,1}$, which contains elements Cr, Mo, V, oxides, having high adhesion to the surface of the alloy, cannot be replaced by isopropanol molecules.

As a result of pre-exposure of AMC electrodes in isopropyl alcohol, adsorption layers and additional diffusion layers are created on the surface, which are sufficient to block the corrosion process. However, the adhesion of alcohol molecules is short-lived, so it is impractical to use isopropyl alcohol to inhibit corrosion processes.

Keywords: amorphous metal alloys, electrochemical parameters, adsorption, isopropyl alcohol.

Стаття надійшла: 03.05.2023.
Після доопрацювання: 25.07.2023.
Прийнята до друку: 29.09.2023.