

УДК 54-161+544.653.22

КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ КОБАЛЬТОВИХ АМОРФНИХ СПЛАВІВ У РОЗЧИНІ НАТРІЙ ХЛОРИДУ

О. Герцик¹, М. Ковбуз¹, Р. Теміцька¹, Н. Пандяк², М. Ташак³

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

²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна;

³Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. Ст. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

Методами хронопотенціометрії та циклічної вольтамперометрії досліджено корозійну тривкість стрічкових аморфних сплавів (АМС) $\text{Co}_{73,5}\text{Fe}_{4,2}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,3}$, $\text{Co}_{73,2}\text{Fe}_{4,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Si}_{5,3}\text{B}_{16,7}$ та $\text{Co}_{73,3}(\text{Fe},\text{Ni},\text{Mo},\text{Mn})_{5,7}(\text{Si}_{0,2}\text{B}_{0,8})_{21}$ у водному розчині NaCl.

З'ясовано, що в початковий момент контакту з 0,5 М водним розчином натрій хлориду найвищу корозійну тривкість проявляє сплав $\text{Co}_{73,3}(\text{Fe},\text{Ni},\text{Mo},\text{Mn})_{5,7}(\text{Si}_{0,2}\text{B}_{0,8})_{21}$. Однак в умовах багаторазової циклічної зміни потенціалу в агресивному середовищі у випадку всіх досліджуваних АМС потенціали корозії зсуваються в катодну сторону, а струми корозії зростають, що свідчить про зниження корозійної тривкості кобальтових аморфних сплавів.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, кобальт, корозійна тривкість.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.331>

1. Вступ

Стрічкові аморфні металеві сплави (АМС) на основі кобальту як магнітом'які матеріали використовують у серійних виробництвах телевізійної техніки та приладобудуванні, що дає можливість збільшити їх ефективність з одночасним зменшенням розміру та маси [1–6]. Як матеріали, тривкі в агресивних середовищах [7–11] з високою міцністю та твердістю за підвищених температур, кобальтові сплави застосовують для ріжучих інструментів, що працюють у агресивних хімічних середовищах. Здатність сплавів на основі Co протистояти фреттінг-корозії зумовила успішне їхнє використання під час імплантації в органи людини. Вони є тривкішими проти корозійно-ерозійних руйнувань, ніж сплави на основі нікелю, і набагато перевершили нержавіючу сталь.

Основна перевага кобальтових сплавів перед сплавами на основі Ni чи Fe пов'язана з тим, що адсорбована плівка кисню і води на кобальтовому сплаві володіє підвищеною тривкістю до перетворення в металічний оксид за механічної дії. Міцна хемосорбована пасивуюча плівка добре зв'язана з поверхнею металу і тим самим краще протистоїть руйнуванню. Інша причина тривкості кобальтових сплавів ґрунтується на властивостях самого металу, а саме на низькій енергії утворення дефектів у кристалічній ґратці. Оскільки відомо, що корозія звичайних кристалічних

металевих матеріалів починається на тих ділянках поверхні, де з'являється хімічна і структурна неоднорідність, то АМС є дуже тривкими до корозії завдяки хімічній однорідності [6–8].

Властивості аморфних сплавів визначаються природою основного металу, композицією легуючих додатків та вмістом кристалічної фази. Тому важливим є комплексне дослідження впливу легуючих добавок у кобальтових аморфних сплавах Co–(Me)–Si–B на хімічну активність у агресивному середовищі натрій хлориду та формування поверхневих оксидних шарів.

2. Матеріали та методика експерименту

Досліджено стрічкові аморфні металеві сплави $\text{Co}_{73,5}\text{Fe}_{4,2}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,3}$ (АМС-1), $\text{Co}_{73,2}\text{Fe}_{4,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Si}_{5,3}\text{B}_{16,7}$ (АМС-2) та $\text{Co}_{73,3}(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{Mn})_{5,7}(\text{Si}_{0,2}\text{B}_{0,8})_{21}$ (АМС-3), одержані методом НШОР в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, м. Київ. У зв'язку з технологією виготовлення стрічкових сплавів миттєвим охолодженням (10^6 К/с) [9] розрізняють дві поверхні: контактну (к) та зовнішню (з). Контактна поверхня сплавів є одноріднішою, а зовнішня має інший структурний рівень, що приводить до вищої реакційної здатності [10].

Електрохімічні дослідження зразків АМС у 0,125, 0,25, 0,5 та 1,0 М водних розчинах NaCl проводили з використанням Potentiostat type EP 20A методом хронопотенціометрії та циклічної вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі з автоматичною розгорткою в часі заданого потенціалу поверхні металу за схемою: робочий електрод–пластинка АМС, хлорсрібний електрод порівняння та допоміжний електрод–платинова пластинка.

Розрахунок електрохімічних параметрів корозії аморфних сплавів проводили за рівнянням Тафеля: $\eta = a + b \lg i$, де $\eta = E - E_p$ – перенапряга, В; $i = I/S$, де I – вимірний струм, А; S – площа електрода, м^2 ; i – густина струму, $\text{А}/\text{м}^2$; a і b – константи: $a = (2,303RT/anF) \cdot \lg i_0$; $b = 2,303RT/anF$.

За нахилом тафелівських прямих у координатах $\eta = f(\lg i)$ знаходили коефіцієнти a та b . Звідси, ураховуючи зв'язок a з $\lg i_0$, обчислювали струми обміну: $i_0 = \exp\{(\eta + b \lg i)/b\}$. Коефіцієнт b визначали за рівнянням $b = (E_2 - E_1)/(\lg i_2 - \lg i_1)$, де E_1, E_2 – потенціали тафелівської ділянки, В; i_1, i_2 – струми, які їм відповідають, $\text{А}/\text{м}^2$.

Мікрофотографії поверхонь стрічки аморфного сплаву одержували за допомогою електронного мікроскопа WDX–125 зі збільшенням у 2 000 разів.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Аморфні сплави на основі Co характеризуються високою корозійною тривкістю в різних агресивних середовищах, а також, практично, не піддаються пittingовій корозії, навіть за анодної поляризації в розчинах натрій хлориду [8]. Причому АМС належать до самозахисних сплавів, тобто можуть пасивуватися як в атмосферних умовах, так і в агресивних середовищах.

Дослідження корозійної тривкості стрічкових аморфних сплавів $\text{Co}_{73,5}\text{Fe}_{4,2}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,3}$, $\text{Co}_{73,2}\text{Fe}_{4,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Si}_{5,3}\text{B}_{16,7}$, $\text{Co}_{73,3}(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{Mn})_{5,7}(\text{Si}_{0,2}\text{B}_{0,8})_{21}$ методом хронопотенціометрії у водних розчинах NaCl різної концентрації (табл. 1, рис. 1) показали, що в процесі встановлення потенціалу відбувається зсув його значення у від'ємну сторону, що свідчить про агресивну дію Cl^- іонів до сплавів цього складу. Визначені значення потенціалів підтверджують меншу корозійну тривкість зовнішньої поверхні кобальтових АМС-електродів порівняно з контактною.

Зміна потенціалу контактної та зовнішньої поверхонь усіх АМС є нелінійною, що свідчить про конкурентність процесів формування оксидних шарів та їх розчинення за різних концентрацій водних розчинів NaCl. Сформовані шари є стійкішими до розчинення, ніж вихідні метали. У випадку кобальтових сплавів на поверхні можуть утворюватися оксиди різного складу Co_xO_y , які змінюють кристалічність поверхневих шарів. Цей факт, очевидно, впливає на електрохімічні параметри розчинення Co із різним ступенем окиснення.

У деяких випадках можуть співіснувати на поверхні різні оксиди, що зумовлює ступінчатий характер відновлення таких кобальтових електродів. У всіх випадках зі збільшенням концентрації натрій хлориду від 0,125 М до 1,0 М значення потенціалу зсувається в катодну сторону (рис. 1).

У випадку АМС-1 в розчинах NaCl тривкішою виявилася контактна поверхня сплаву в 0,125 М NaCl. На кінетичній кривій чітко виділяються 2 стадії розчинення поверхні (рис. 1), причому перша – короткотривала і значення E_c становить $-0,39$ В, однак після досягнення 600 с процес розчинення відновлюється, і тільки після 1 150 с знову стабілізується при $-0,44$ В.

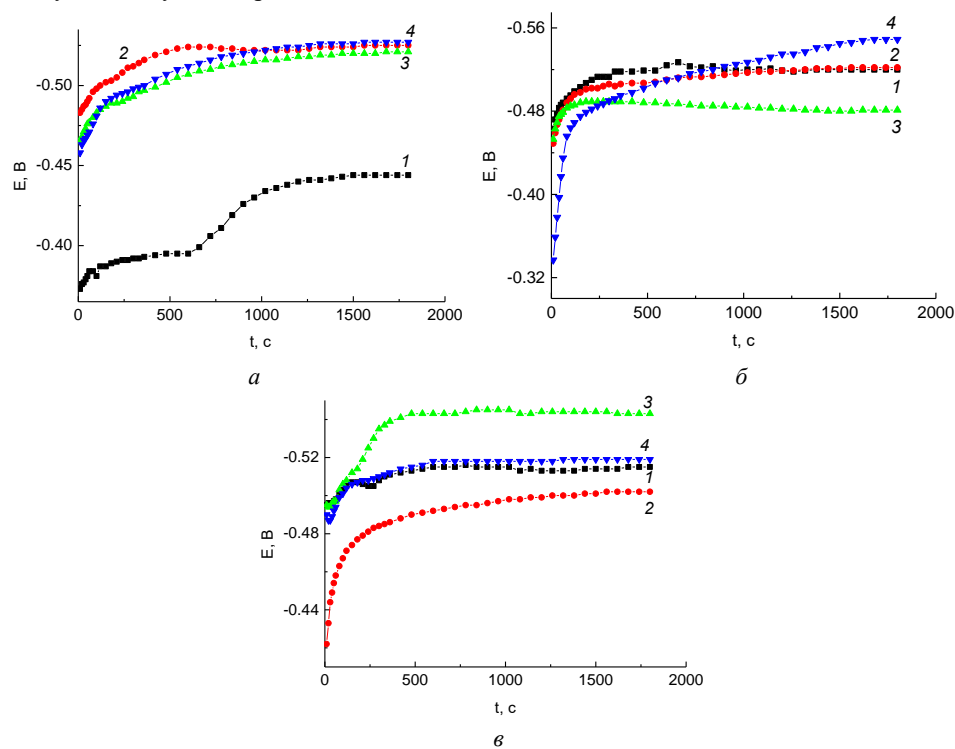


Рис. 1. Кінетика встановлення стаціонарного потенціалу контактної поверхні АМС-1 (а), АМС-2 (б), АМС-3 (в) у водних розчинах NaCl різної концентрації: 0,125 М (1); 0,25 М (2); 0,5 М (3); 1,0 М (4) ($T=293$ К)

Fig. 1. Kinetics of establishing the stationary potential of the contact of surface AMA-1 (a), AMA-2 (b), AMA-3 (c) in aqueous NaCl solutions of different concentrations: 0.125 M (1); 0.25 M (2); 0.5 M (3); 1.0 M (4) ($T=293$ K)

У всіх середовищах іншої концентрації натрій хлориду, практично, стабільність розчинення поверхні зберігається, проте є слабо вираженою. Ця залежність зумовлена, очевидно, послідовним розчиненням окремих компонентів з різними окисно-відновними потенціалами. В розчинах натрій хлориду простежуються короткотривалі стадії розчинення поверхні з подальшою стабілізацією.

У випадку $\text{Co}_{73,5}\text{Fe}_{4,2}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,3}$ найагресивнішим виявився розчин з концентрацією 0,25 М NaCl (табл. 1). У випадку введення Mn до складу сплаву цей розчин також є найагресивнішим. У 0,5 М водному розчині натрій хлориду $\text{Co}_{73,5}\text{Fe}_{4,2}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,3}$ і $\text{Co}_{73,2}\text{Fe}_{4,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Si}_{5,3}\text{B}_{16,7}$ пасивується, однак 1,0 М водний розчин натрій хлориду знову активізує розчинення поверхні. Пасивація металів у агресивних середовищах відбувається, головню, завдяки активному розчиненню металу в початковому періоді часу. За наявності Mo, Mn та Ni у сплаві найактивніші процеси розчинення відбуваються за концентрації 0,5 М NaCl.

Таблиця 1

Результати хронопотенціометричних досліджень АМС-електродів у водних розчинах NaCl різної концентрації (T=293 К)

Table 1

Results of chronopotentiometric studies of AMF electrodes in aqueous NaCl solutions of different concentrations (T=293 K)

C_{NaCl}	Бік	$-E_0$, В	$-E_{c.}$, В	ΔE , В	$\Delta\tau_{\text{поч.періоду}}$, с	$\tau_{c.}$, с	$v \cdot 10^4$, В/с
$\text{Co}_{73,5}\text{Fe}_{4,2}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,3}$							
0,125	к	0,37	0,44	0,07	60	1200	1,83
	з	0,41	0,51	0,10	80	270	0,13
0,250	к	0,48	0,52	0,04	120	540	1,50
	з	0,50	0,54	0,04	30	720	2,83
0,500	к	0,47	0,51	0,04	60	780	2,00
	з	0,45	0,50	0,05	60	600	6,17
1,000	к	0,46	0,52	0,06	180	780	2,17
	з	0,48	0,51	0,03	120	80	4,83
$\text{Co}_{73,2}\text{Fe}_{4,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Si}_{5,3}\text{B}_{16,7}$							
0,125	к	0,46	0,52	0,06	240	1080	4,17
	з	0,31	0,47	0,16	40	300	7,50
0,250	к	0,45	0,51	0,06	120	1260	5,33
	з	0,50	0,54	0,04	20	1020	1,33
0,500	к	0,45	0,49	0,04	100	150	4,33
	з	0,48	0,50	0,01	40	600	1,67
1,000	к	0,34	0,54	0,20	50	1380	0,16
	з	0,49	0,56	0,07	40	480	1,67
$\text{Co}_{73,3}(\text{Fe},\text{Ni},\text{Mo},\text{Mn})_{5,7}(\text{Si}_{0,2}\text{B}_{0,8})_{21}$							
0,125	к	0,49	0,50	0,01	30	120	0,50
	з	0,52	0,51	0,01	40	660	1,83
0,250	к	0,42	0,49	0,07	80	480	6,00
	з	0,45	0,49	0,04	60	180	3,83
0,500	к	0,49	0,54	0,05	60	1080	0,33
	з	0,47	0,55	0,08	80	210	8,33
1,000	к	0,49	0,51	0,02	30	420	0,67
	з	0,51	0,53	0,02	40	480	1,33

Хронопотенціометрія оцінює процеси, які відбуваються на поверхні без накладання зовнішньої напруги, тоді як під час циклічної поляризації АМС-електродів зі швидкістю 20 мВ/с у межах потенціалу від $-1,2$ до 0 В окисно-відновні реакції прискорюються, а оксидні поверхневі шари також можуть піддаватися руйнуванню [7–8]. На вольтамперограмах (рис. 2) простежуються досить чіткі переходи на катодних гілках, що описують насамперед розряд молекул води, яка є основним реакційним середовищем:

- 1) відновлення води до молекулярного водню:
$$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-;$$
- 2) відновлення іонів гідроксонію до молекулярного водню:
$$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O};$$
- 3) часткове відновлення катіонів з розчину.

Іони, які утворюються з солі NaCl, мають потенціали окиснення і відновлення помітно вищі, ніж відповідні потенціали іонів, що утворюються з молекул води.

Визначені величини потенціалів корозії ($E_{\text{кор}}$), струмів корозії ($I_{\text{кор}}$), швидкості початкової стадії (b), ступінь переносу (α) і струми обміну (i_0) з першого, п'ятого та десятого циклів окисно-відновних процесів досліджуваних АМС наведено у табл. 2. Додатки майже всіх металічних елементів до аморфних сплавів типу метал–металоїд покращують їх корозійну тривкість [7–10]. Легуючі елементи, наприклад, Мо, можуть не утворювати стабільну пасивуючу плівку, але сприяють пасивації та перешкоджають локальній корозії. Цей додаток більш активний, ніж основний металічний компонент сплаву. Поверхневі плівки, утворені Мо, менш стабільні, ніж пасивна плівка Со. Однак позитивний вплив Мо в діапазоні активно-пасивного переходу проявляється як у підвищенні захисної здатності поверхні, так і в підвищенні корозійної тривкості самої матриці сплаву. Такі активні метали, як Мо, концентруються в поверхневих захисних плівках, що формуються в активній зоні. Надлишкова концентрація Мо приводить до його нагромадження в пасивній плівці.

Значення електрохімічних параметрів АМС засвідчують, що у початковий момент контакту з $0,5$ М водним розчином натрій хлориду найвищу корозійну тривкість має сплав $\text{Co}_{73,3}(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{Mn})_{5,7}(\text{Si}_{0,2}\text{B}_{0,8})_{21}$ (рис. 2, табл. 2). Однак в умовах багаторазової циклічної зміни потенціалу в агресивному середовищі у випадку всіх досліджуваних АМС потенціали корозії зсуваються в катодну сторону (рис. 3), а струми корозії зростають. Причому найбільший зсув потенціалів корозії як контактної, так і зовнішньої поверхонь простежується для багатоконпонентного кобальтового сплаву.

Таблиця 2

Електрохімічні параметри АМС електродів у 0,5 М водному розчині NaCl (T=293 К)

Table 2

Electrochemical parameters of AMA electrodes in 0.5 M NaCl aqueous solution (T=293 K)

Цикл	Бік	$-E_{кор.,}$ В	$i_{кор.,}$ А/М ²	$b \cdot 10^2,$ В	α	$i_0,$ А/М ²
$Co_{73,5}Fe_{4,2}Si_{16,0}B_{16,3}$						
1	к	0,76	0,01	2,8	1,06	$2,5 \cdot 10^{-13}$
	з	0,63	0,02	2,9	1,00	$6,7 \cdot 10^{-11}$
5	к	0,81	0,01	3,8	0,76	$7,5 \cdot 10^{-11}$
	з	0,71	0,05	4,3	0,69	$1,9 \cdot 10^{-8}$
10	к	0,82	0,03	6,1	0,48	$3,3 \cdot 10^{-7}$
	з	0,76	0,04	4,4	0,06	$1,0 \cdot 10^{-8}$
$Co_{73,2}Fe_{4,3}Mn_{0,5}Si_{15,3}B_{16,7}$						
1	к	0,68	0,05	1,4	2,07	$1,7 \cdot 10^{-12}$
	з	0,56	0,02	2,6	1,11	$7,9 \cdot 10^{-11}$
5	к	0,78	0,01	3,4	0,85	$1,6 \cdot 10^{-11}$
	з	0,68	0,04	2,1	1,38	$2,7 \cdot 10^{-15}$
10	к	0,83	0,01	2,9	1,00	$5,6 \cdot 10^{-14}$
	з	0,70	0,05	4,4	0,66	$3,0 \cdot 10^{-9}$
$Co_{73,3}(Fe,Ni,Mo,Mn)_{5,7}(Si_{10,2}B_{0,8})_{21}$						
1	к	0,56	0,03	0,8	3,49	$6,8 \cdot 10^{-11}$
	з	0,55	0,08	4,0	0,78	$3,8 \cdot 10^{-8}$
5	к	0,69	0,07	1,0	1,93	$2,6 \cdot 10^{-11}$
	з	0,79	0,01	3,0	0,93	$1,2 \cdot 10^{-11}$
10	к	0,75	0,01	1,0	2,23	$1,4 \cdot 10^{-16}$
	з	0,85	0,05	0,7	4,14	$5,9 \cdot 10^{-15}$

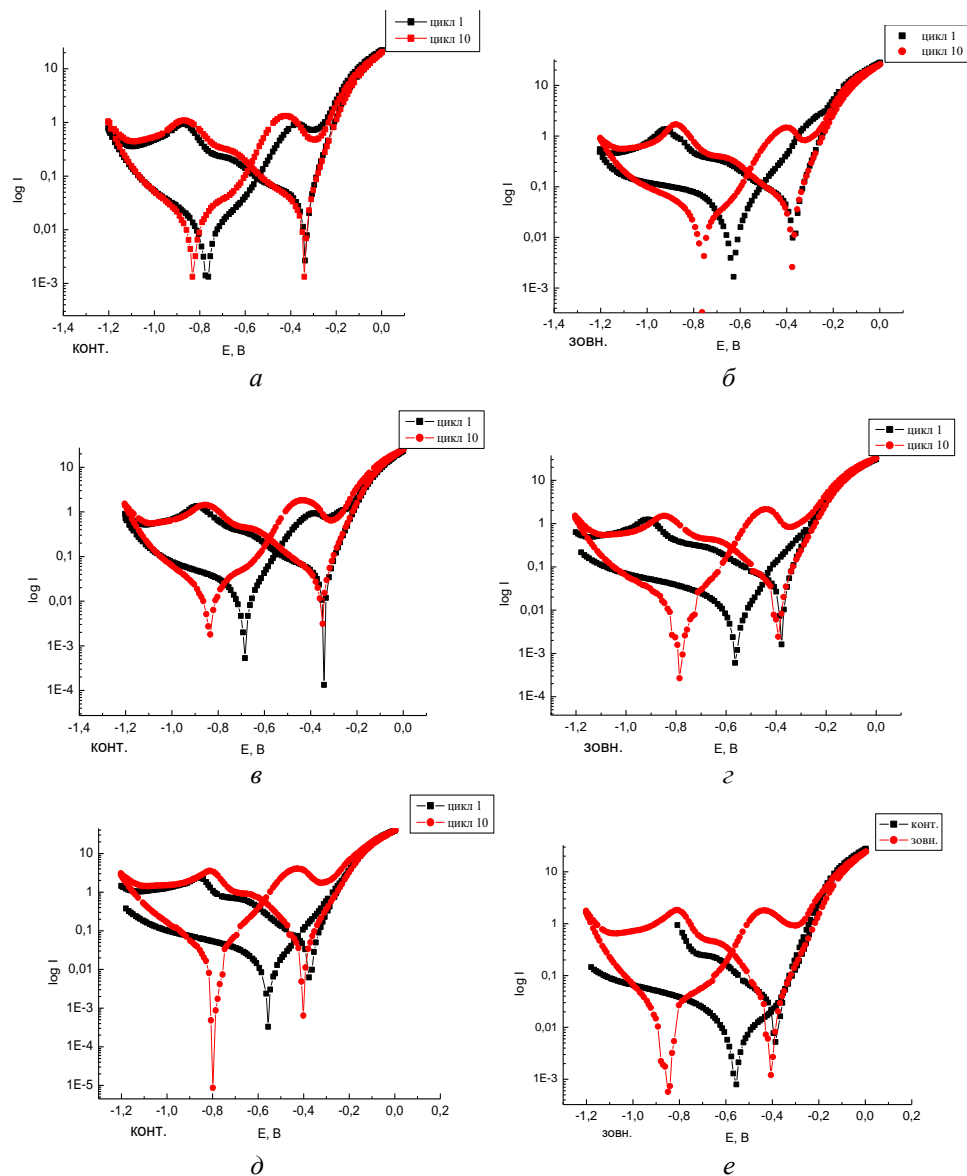


Рис. 2. Вольтамперограми контактної (*a, в, д*) та зовнішньої (*б, г, е*) поверхонь АМС $\text{Co}_{73,5}\text{Fe}_{4,2}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,3}$ (*a, б*), $\text{Co}_{73,2}\text{Fe}_{4,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Si}_{5,3}\text{B}_{16,7}$ (*в, г*), $\text{Co}_{73,3}(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{Mn})_{5,7}(\text{Si}_{0,2}\text{B}_{0,8})_{21}$ (*д, е*) у 0,5 М водному розчині NaCl ($T=293\text{ K}$)
 Fig. 2. The voltammograms of the contact (*a, c, d*) and external (*b, d, e*) surfaces of AMA $\text{Co}_{73,5}\text{Fe}_{4,2}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,3}$ (*a, b*), $\text{Co}_{73,2}\text{Fe}_{4,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Si}_{5,3}\text{B}_{16,7}$ (*c, d*), $\text{Co}_{73,3}(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{Mn})_{5,7}(\text{Si}_{0,2}\text{B}_{0,8})_{21}$ in a 0.5 M NaCl aqueous solution ($T=293\text{ K}$)

Струми корозії під час багаторазового сканування потенціалу змінюються нелінійно, однак їх коливання відбуваються у межах десятків мікроампер, отже, порівняно невеликі зміни струму. За збільшення числа компонентів сплаву простежуються більші коливання значень струмів упродовж окисдно-відновних процесів. Зворотність процесу окиснення аморфних сплавів незалежно від їх складу є невисокою, про що свідчать невеликі значення ступеня переносу електронів (α) для багатоелектронних ступінчастих анодних процесів. Із кількістю циклів ступінь переносу зменшується, що зумовлено окисним бар'єром на поверхні металу.

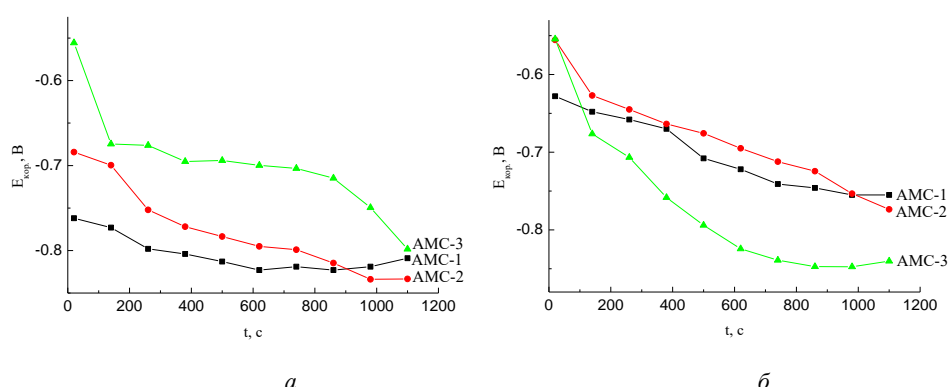


Рис. 3. Залежність потенціалів корозії контактної (а) та зовнішньої (б) поверхонь AMC-електродів у 0,5 М водному розчині NaCl від часу контакту з агресивним середовищем ($T=293$ К)

Fig. 3. Dependence of the corrosion potentials of the contact (a) and external (b) surfaces of AMA-electrodes in a 0.5 M NaCl aqueous solution on the time of contact with an aggressive medium ($T=293$ K)

Для порівняння самочинно утворених окисних плівок на AMC-1 в контакті з повітрям наведено мікрофотографії контактної та зовнішньої поверхні цього сплаву (рис. 4).

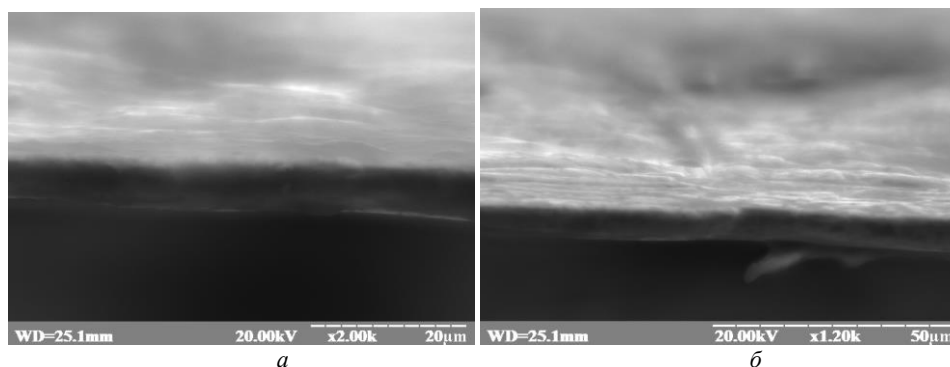


Рис. 4. Мікрофотографії окисних шарів на контактній (а) та зовнішній (б) поверхнях AMC $\text{Co}_{73,5}\text{Fe}_{4,2}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,3}$

Fig. 4. Photomicrographs of oxide layers on the contact (a) and external (b) surfaces of AMA $\text{Co}_{73,5}\text{Fe}_{4,2}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,3}$

На контактній поверхні стрічки сплаву формується відносно однорідний тонкий шар оксидів. Зовнішня поверхня відрізняється неоднорідним рельєфом плівки, що свідчить про локалізацію на цьому боці точок з підвищеною енергією або реакційною здатністю. Однак ці плівки можна оцінити в 0,2 мкм.

Під час витримування зразка $\text{Co}_{73,5}\text{Fe}_{4,2}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,3}$ у 0,5 М водному розчині NaCl протягом 30 хв (рис. 5) формуються поверхневі аморфні шари на контактній поверхні більшої товщини до 2 мкм острівного характеру. На зовнішній поверхні плівка є одноріднішою, і товщина її приблизно така сама, як і на контактній поверхні.

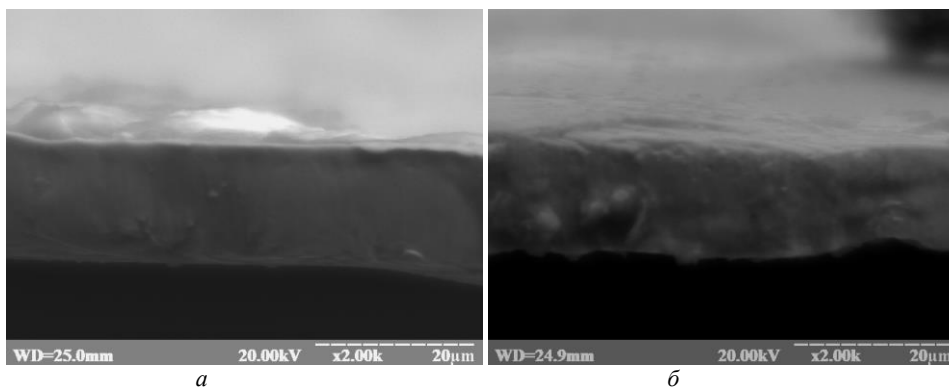


Рис. 5. Мікрофотографії оксидних шарів на контактній (а) та зовнішній (б) поверхнях $\text{Co}_{73,5}\text{Fe}_{4,2}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,3}$, сформованих у 0,5 М водному розчині NaCl
Fig. 5. Photomicrographs of oxide layers on the contact (a) and external (b) surfaces of $\text{Co}_{73,5}\text{Fe}_{4,2}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,3}$ formed in a 0.5 M NaCl aqueous solution

Порівняння мікрофотографій (рис. 4, 5) показало, що в агресивному середовищі зберігається первинна оксидна плівка, яка хоч і є однорідною, проте має деякі дефекти, які зумовлюють наростання товстіших оксидно-гідроксидних шарів.

4. Висновки

Досліджено електрохімічну корозію контактної та зовнішньої поверхонь аморфних металевих сплавів $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,7}$, $\text{Co}_{73,2}\text{Fe}_{4,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Si}_{5,3}\text{B}_{16,7}$ та $\text{Co}_{73,3}(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{Mn})_{5,7}(\text{Si}_{0,2}\text{B}_{0,8})_{21}$ (АМС-3) у водних розчинах натрій хлориду різної концентрації. Незважаючи на різну природу легуючих додатків у досліджуваних сплавах, зовнішня поверхня виявилась менш корозійнотривкою, ніж контактна.

На вольтамперограмах простежуються досить чіткі переходи на катодних гілках АМС, що описують розряд молекул води за двома механізмами: відновлення води до молекулярного водню або відновлення іонів гідроксонію до молекулярного водню. Ця властивість досліджуваних кобальтових аморфних сплавів визначає можливість їх застосування як матеріалів для одержання молекулярного водню.

Порівняння мікрофотографій поверхонь АМС до і після контакту з агресивним середовищем підтверджує збереження первинної оксидної плівки.

5. Подяка

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

1. *Louzguine-Luzgin D. V., Ketov S. V., Trifonov A. S., Churymov A. Yu.* Surface structure and properties of metallic glasses // *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 742. P. 512–517. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.290>
2. *Jian Zhao, Qingwei Gao, Houqin Wang, Fengyuan Shu.* et al. Microstructure and mechanical properties of Co-based alloy coatings fabricated by laser cladding and plasma arc spray welding // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 785. P. 846–854. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.056>
3. *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
4. *Burkov A. A., Chigrin P. G.* Effect of tungsten, molybdenum, nickel and cobalt on the corrosion and wear performance of Fe-based metallic glass coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 351. P. 68–77. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.078>
5. *Lin Ding, Shengsun Hu, Xiumin Quan, Junqi Shen.* Microstructure and high temperature tribological performance of Co-based laser clad coatings reinforced with in-situ TiN-VC // *Vacuum.* 2022. Vol. 198. P. 110894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.110894>
6. *Wei-Bing Liao, Zhong Xuan Wu, Wenjun Lu, Minjun He.* et al. Microstructures and mechanical properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy coatings by detonation spraying // *Intermetallics.* 2021. Vol. 132. P. 107138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107138>
7. *Zaprianova V., Raicheff R., Dimitrov V.* The effect of thermally induced structural changes on the electrochemical corrosion behaviour of amorphous Co–Fe–Si–B alloy // *J. Mater. Sci. Letters.* 1994. Vol. 13. P. 927–929. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00701427>
8. *Badawy W., Al-Kharafi F., Al-Ajmi J.* Electrochemical behaviour of cobalt in aqueous solutions of different pH // *J. Appl. Electrochem.* 2000. Vol. 30. P. 693–704. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1003893122201>
9. *Lopachak M., Kovbuz M., Hertsyk O., Hula T., Boichyshyn L., Khrushchuk Kr.* Influence of Fe/Co Substitution and Nb Doping on Thermal Stability of Fe/Co-Si-B Alloys // *Proc. of the 2020 IEEE 10th International Conference on “Nanomaterials: Applications and Properties”, NAP 2020.* 2020. P. 01NMM06–1 – 01NMM06-4. DOI: <https://doi.org/10.1109/NAP51477.2020.9309640>
10. *Boichyshyn L. M., Hertsyk O. M., Lopachak M. M.* et al. Electrochemical properties of ternary amorphous alloys based on iron and cobalt in alkali solutions // *Mat. Sci.* 2020. Vol. 55, Iss. 5. P. 703–709. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00361-w>
11. *Lopachak M. M., Boichyshyn L. M., Nosenko V. K., Hertsyk O. M., Kovbuz M. O.* Formation of nanophase in the amorphous matrix of the $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ alloy during nonisothermal heating // *Book of Abstr. XXII Intern. Seminar on Phys. and Chem. of Solids (ISPCS'20) (17–19 June 2020).* Lviv, 2020. P. 15.

CORROSION RESISTANCE OF COBALT AMORPHOUS ALLOYS IN SODIUM CHLORIDE SOLUTION

O. Hertsyk¹, M. Kovbuz¹, R. Temitska¹, N. Pandiak², M. Tashak³

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

²*Ukrainian National Forestry University,
Gen. Chuprynka Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine;*

³*"Lviv Polytechnic" National University,
Stepana Bandery Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine*

Cobalt based ribbon amorphous metal alloys (AMA) are used as soft magnetic materials in serial production of television equipment and instrument manufacturing. As materials with high strength and hardness at elevated temperatures and also durable in aggressive environments, cobalt alloys are used for cutting tools operating in aggressive chemical environments.

The ribbon amorphous metal alloys $\text{Co}_{73,5}\text{Fe}_{4,2}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,3}$ (AMA-1), $\text{Co}_{73,2}\text{Fe}_{4,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Si}_{5,3}\text{B}_{16,7}$ (AMA-2) та $\text{Co}_{73,3}(\text{Fe, Ni, Mo, Mn})_{5,7}(\text{Si}_{0,2}\text{B}_{0,8})_{21}$ (AMA-3) were studied using chronopotentiometry and cyclic voltammetry.

Amorphous alloys based on Co show high corrosion resistance in various aggressive environments. The values of potential determined by potentiometric measurements confirm the lower corrosion resistance of the outer surface of cobalt AMA electrodes compared to the contact surface. The change in the potential of the contact and outer surface of all AMA is non-linear, which implies the competitiveness of the processes of the formation of oxide layers and their dissolution at different concentrations of NaCl aqueous solutions. In all cases, with an increase in the concentration of sodium chloride from 0.125 to 1.0 M, the value of the potential shifts to the cathode side. The additions of almost all metallic elements to amorphous alloys of the metal-metalloid type improve their corrosion resistance. Based on the electrochemical parameters, it can be concluded that at the initial moment of contact with a 0.5 M aqueous solution of sodium chloride, the alloy $\text{Co}_{73,3}(\text{Fe, Ni, Mo, Mn})_{5,7}(\text{Si}_{0,2}\text{B}_{0,8})_{21}$ has the highest corrosion resistance. However, under the conditions of multiple cyclic changes of potential in an aggressive media, the corrosion potentials shift to the cathodic side, and the corrosion currents increase for all investigated AMAs. Moreover, the greatest shift in the corrosion potentials of both the contact and external surfaces is observed for the multicomponent cobalt alloy. According to the results of elemental analysis and microphotograph of the surface, it was established that in all aggressive media, a primary oxide film is preserved, which has some defects promoting the growth of thicker oxide-hydroxy layers.

Keywords: amorphous metallic alloys, cobalt, corrosion resistance.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2022
Прийнята до друку 17.05.2023