

УДК 54-161+544.653.22

## ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОБАЛЬТОВИХ АМОРФНИХ СПЛАВІВ

О. Герцик<sup>1</sup>, М. Лопачак<sup>1</sup>, М. Ковбуз<sup>1</sup>, В. Слободний<sup>1</sup>,  
В. Кордан<sup>1</sup>, Н. Пандяк<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Національний лісотехнічний університет України,  
вул. Генерала Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено корозійну тривкість стрічки аморфного сплаву (АМС)  $\text{Co}_{72,0}\text{Fe}_{5,0}\text{Si}_{11,0}\text{B}_{12,0}$  у 1,0 М водному розчині калій гідроксиду.

Уперше проведено модифікацію АМС  $\text{Co}_{72,0}\text{Fe}_{5,0}\text{Si}_{11,0}\text{B}_{12,0}$  шляхом нагріву до температур 473 та 673 К і визначено електрохімічні параметри модифікованих зразків у 1,0 М водному розчині КОН. Визначено вищу корозійну тривкість модифікованих зразків сплаву.

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

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6501.318>

### 1. Вступ

Аморфні металеві сплави, отримані методом надшвидкого охолодження з розплаву (НШОР), мають некристалічну структуру, що визначає їхні особливі фізико-хімічні властивості [1–15]. Зокрема, дуже високу міцність і жорсткість, а також корозійну тривкість [3,10,13,15]. Сплави на основі Со характеризуються також високою магнітною проникливістю, що зумовлює можливість їх використання у виробництві трансформаторів та інших пристроїв. Однією з основних переваг аморфних металевих сплавів є їхня здатність до формування різноманітних форм, включаючи тонкі плівки, дроти, трубки та інші форми. Крім того, аморфні металеві сплави на основі Со є перспективними щодо використання в біомедичних технологіях, оскільки вони мають високу біосумісність з тканинами та органами людини.

Однак, ураховуючи, що аморфні металеві сплави є унікальними матеріалами, з властивостями, які не можуть бути досягнуті у звичайних кристалічних матеріалах, виникає необхідність дослідження їх корозійної тривкості у агресивних середовищах, зокрема калій гідроксиді.

Деякі сплави на основі Со можуть мати високу електрохімічну активність, що зумовлено їхньою здатністю до взаємодії з різними компонентами в електроліті [13,15]. Це можна використовувати у водневих паливних елементах або інших електрохімічних пристроях.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Досліджено стрічковий аморфний сплав  $\text{Co}_{73,5}\text{Fe}_{4,2}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,3}$ , одержаний методом НШОР в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, м. Київ.

Корозійні дослідження сплаву у 1,0 М водному розчині КОН проводили на потенціостаті ПИ-50-1 методом циклічної вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі з автоматичною розгорткою в часі (50 мВ/с) заданого (від  $-1,4$  В до  $0,4$  В) потенціалу. Робочим електродом був зразок АМС, срібнохлоридний електрод порівняння та допоміжний електрод – платинова пластинка. За результатами потенціодинамічних досліджень будували відповідні поляризаційні криві, з яких визначали основні електрохімічні параметри: струм ( $i_{\text{кор}}$ ) та потенціал ( $E_{\text{кор}}$ ) корозії.

Мікрофотографії поверхні стрічки аморфного сплаву та елементний склад одержали за допомогою скануючого електронного мікроскопа Tescan Vega 3 LMU.

Модифікацію зразків АМС  $\text{Co}_{72,0}\text{Fe}_{5,0}\text{Si}_{11,0}\text{B}_{12,0}$  проводили шляхом їх нагріву зі швидкістю 10 К/с до температур 473 та 673 К.

## 3. Результати досліджень та їх обговорення

Щоб використовувати сплав  $\text{Co}_{72,0}\text{Fe}_{5,0}\text{Si}_{11,0}\text{B}_{12,0}$  у 1,0 М розчині КОН, потрібно оцінити його тривкість у такому агресивному середовищі. З цією метою застосовано метод циклічної вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі. Під час циклічного сканування потенціалу в анодний бік (вольтамперометричне дослідження) окисно-відновні реакції прискорюються, а поверхневі шари піддаються руйнуванню. Знімали вольтамперограми протягом десяти циклів (рис. 1, табл. 1).

Таблиця 1

Електрохімічні параметри розчинення АМС  $\text{Co}_{72,0}\text{Fe}_{5,0}\text{Si}_{11,0}\text{B}_{12,0}$  у 1,0 М водному розчині КОН

Table 1

Electrochemical parameters of dissolution of АМС  $\text{Co}_{72,0}\text{Fe}_{5,0}\text{Si}_{11,0}\text{B}_{12,0}$  in 1.0 M aqueous solution of КОН

Цикл	Вихідний		Нагрітий до 437 К		Нагрітий до 673 К	
	$E_{\text{кор}}$ , В	$I_{\text{кор}} \times 10^3$ , А/см <sup>2</sup>	$E_{\text{кор}}$ , В	$I_{\text{кор}} \times 10^3$ , А/см <sup>2</sup>	$E_{\text{кор}}$ , В	$I_{\text{кор}} \times 10^3$ , А/см <sup>2</sup>
1	-0,48	1,74	-0,51	0,05	-0,67	0,03
2	-0,51	0,18	-0,55	0,02	-0,72	0,16
3	-0,60	0,31	-0,60	0,04	-0,71	0,18
4	-0,69	0,72	-0,62	0,083	-0,71	0,42
5	-0,75	0,22	-0,67	0,30	-0,73	0,38
6	-0,79	0,60	-0,70	0,32	-0,73	0,38
7	-0,82	0,74	-0,73	0,27	-0,73	0,34
8	-0,84	0,39	-0,74	0,44	-0,74	0,23
9	-0,84	2,40	-0,74	0,67	-0,74	0,25
10	-0,85	1,70	-0,76	2,77	-0,73	0,39

Електрохімічні характеристики сплаву, визначені із вольтамперограм у водному розчині КОН, наведених у напівлогарифмічних координатах  $\lg i=f(E)$  (табл. 1), зазначають, що під час контакту з агресивним середовищем в умовах циклічного сканування потенціалу потенціал корозії зсувається в катодний бік, а струми корозії зростають (рис. 2). Отже, в досліджуваному агресивному середовищі простежується зниження корозійної тривкості АМС  $\text{Co}_{72,0}\text{Fe}_{5,0}\text{Si}_{11,0}\text{B}_{12,0}$ .

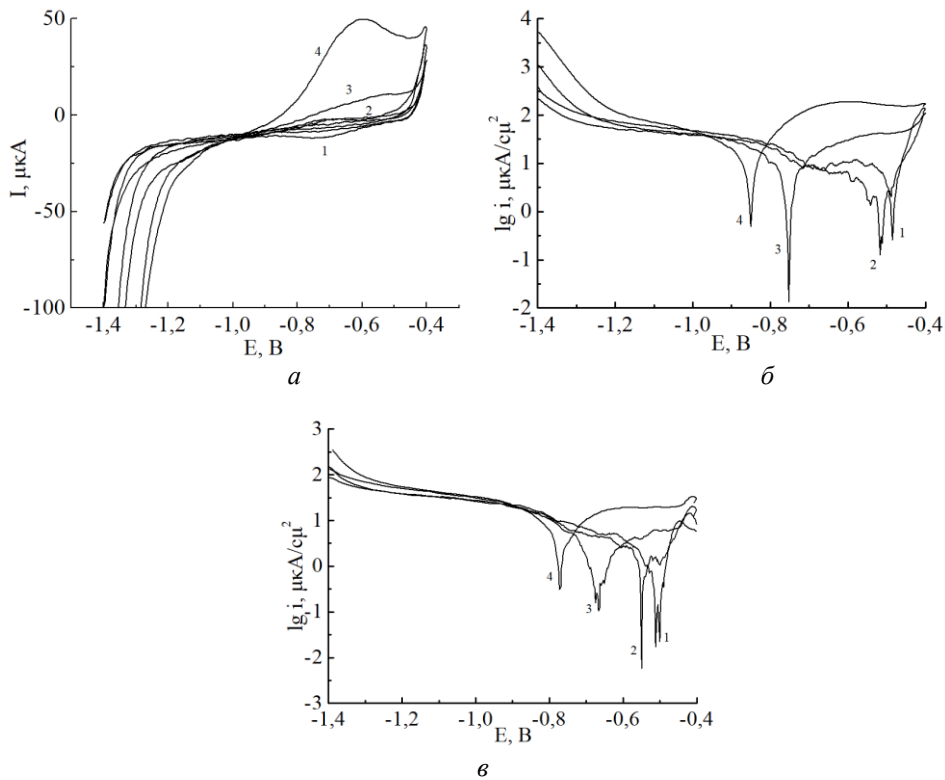


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми (а) та у напівлогарифмічних координатах (б, в) АМС  $\text{Co}_{72,0}\text{Fe}_{5,0}\text{Si}_{11,0}\text{B}_{12,0}$  у 1,0 М водному розчині КОН вихідного (а, б) і нагрітого до  $T$  473 К (в) ( $I$  – перший; 2 – другий; 3 – п'ятий; 4 – десятий цикли)

Fig. 1. Cyclic voltammograms (a) and in semi-logarithmic coordinates (b, c) of AMA  $\text{Co}_{72,0}\text{Fe}_{5,0}\text{Si}_{11,0}\text{B}_{12,0}$  in a 1.0 M aqueous KOH solution of the original (a, b), heated to  $T$  473 K (c) ( $I$  – first; 2 – second; 3 – fifth; 4 – tenth cycles)

З метою підвищення каталітичної активності аморфних сплавів щодо виділення водню з лужних розчинів проводять модифікацію сплавів, зокрема термообробкою [13,15]. Щоб зберегти цілісність сплаву, але підвищити, можливо, каталітичну активність, зразки АМС  $\text{Co}_{72,0}\text{Fe}_{5,0}\text{Si}_{11,0}\text{B}_{12,0}$  нагрівали попередньо до температур 473 та 673 К зі швидкістю 10 К/с. Однак важливою є також зміна корозійної тривкості матеріалів за такої модифікації (рис. 2, табл. 1).

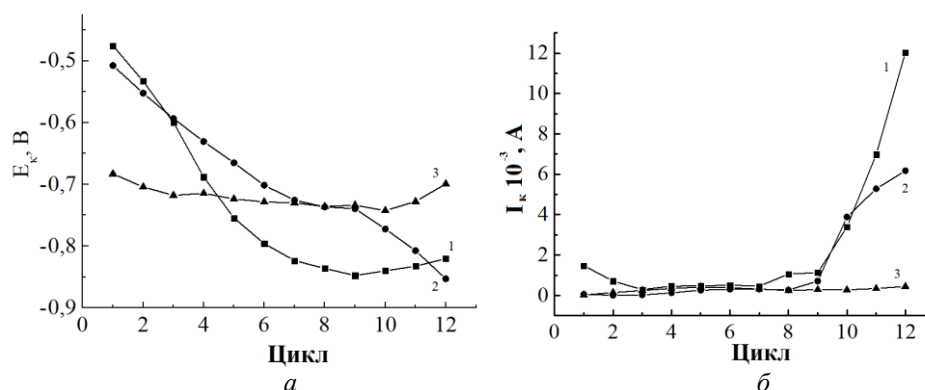


Рис. 2. Залежність потенціалів (а) та струмів (б) корозії АМС  $\text{Co}_{72,0}\text{Fe}_{5,0}\text{Si}_{11,0}\text{B}_{12,0}$  електродів у 1,0 М водному КОН від часу контакту з агресивним середовищем: вихідного (1) та нагрітого до температур 473 К (2) та 673 К (3)

Fig. 2. Dependence of potentials (a) and currents (b) of corrosion of AMA  $\text{Co}_{72,0}\text{Fe}_{5,0}\text{Si}_{11,0}\text{B}_{12,0}$  electrodes in 1.0 M aqueous KOH on the time of contact with an aggressive environment: initial (1) and heated to a temperature of 473 K (2) and 673 K (3)

Аналіз результатів циклічної вольтамперометрії показав (рис. 2, табл. 1), що після попередньої термообробки змінюється форма вольтамперограм і відповідні електрохімічні параметри АМС. Потенціали корозії зсуваються в анодну область, а струми корозії зменшуються, знижуються також струми, що відповідають електрохімічним перетворенням на ділянці від  $-0,8$  до  $-0,4$  В. Очевидно, в процесі нагріву відбувається активне доокиснення поверхні, формування щільного оксидного шару, який захищає зразки від руйнування в середовищі калій гідроксиду.

Під час контакту модифікованих АМС  $\text{Co}_{72,0}\text{Fe}_{5,0}\text{Si}_{11,0}\text{B}_{12,0}$  з агресивним середовищем КОН в умовах циклічного сканування потенціалу зміна потенціалів та струмів корозії є значно меншою, особливо після попереднього нагріву до  $T = 673$  К (рис. 2, табл. 1).

Зміна корозійної тривкості АМС у результаті температурної модифікації, очевидно, зумовлена особливостями морфології поверхні та її елементним складом (рис. 3, табл. 2).

Таблиця 2

Елементний склад поверхні АМС  $\text{Co}_{72,0}\text{Fe}_{5,0}\text{Si}_{11,0}\text{B}_{12,0}$

Table 2

The elemental composition of the AMA surface is  $\text{Co}_{72,0}\text{Fe}_{5,0}\text{Si}_{11,0}\text{B}_{12,0}$

АМС	Co	Fe	Si	B	O
Вихідний	60,74	6,35	16,91	15,99	–
Нагр. до T=673 К	64,79	6,80	17,98	8,68	1,75

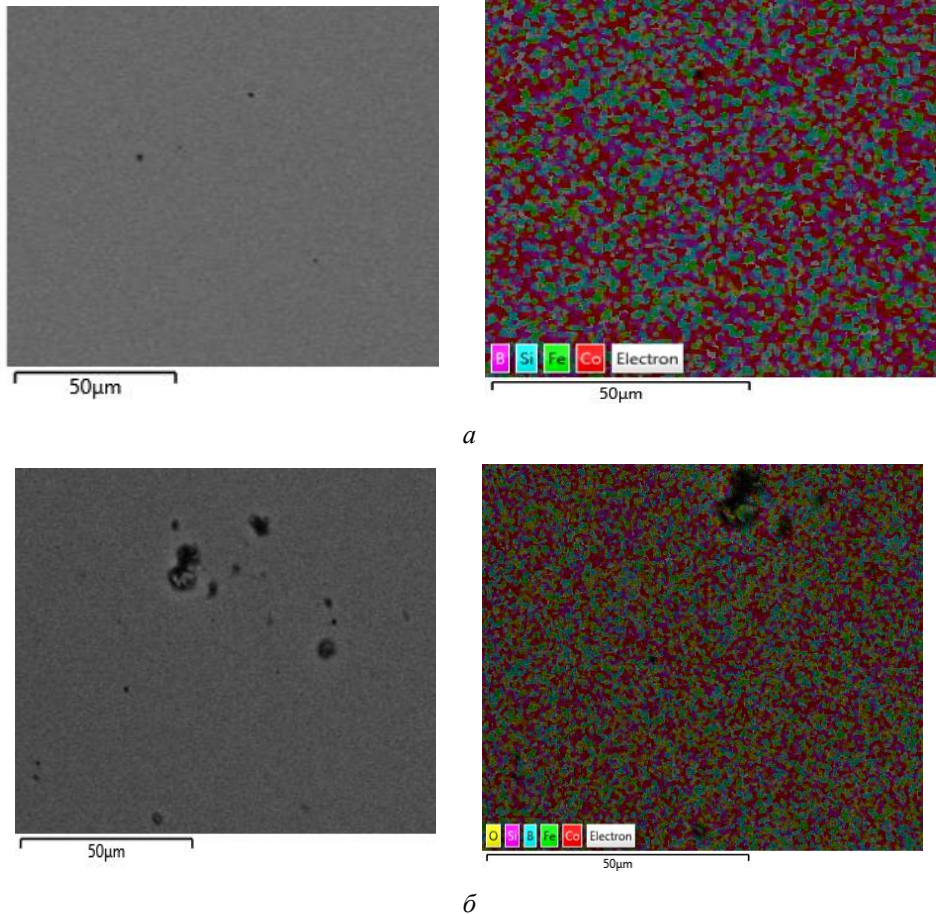


Рис. 3. Мікрофотографії та розподіл елементів на поверхні АМС  $\text{Co}_{72.0}\text{Fe}_{5.0}\text{Si}_{11.0}\text{B}_{12.0}$  вихідного (а) та нагрітого до  $T=673\text{ K}$  (б)  
Fig. 3. Photomicrographs and distribution of elements on the surface of AMA  $\text{Co}_{72.0}\text{Fe}_{5.0}\text{Si}_{11.0}\text{B}_{12.0}$  initial (a) and heated to  $T=673\text{ K}$  (b)

Простежується деяка зміна морфології поверхні, розподілу та кількісного вмісту елементів у випадку зразка, попередньо нагрітого до 673 К. Зафіксовано деяку кількість кисню, що зумовлено формуванням оксидних шарів на поверхні, які захищають її від руйнування у 1,0 М водному розчині КОН, що було визначено вольтамперометричним методом.

Отже, таку температурну модифікацію можна застосовувати для додаткового захисту поверхні від руйнування в агресивних середовищах, а також для інтенсифікації процесів виділення водню з лужних розчинів.

#### 4. Висновки

Методом циклічної вольтамперометрії у потенціодинамічному режимі досліджено корозійну тривкість стрічкового аморфного сплаву  $\text{Co}_{72,0}\text{Fe}_{5,0}\text{Si}_{11,0}\text{B}_{12,0}$  у 1,0 М водному розчині КОН. Під час контакту з лужним розчином потенціал корозії зсувається у катодний бік, а струми корозії зростають, що свідчить про зниження тривкості зразка. Попередній нагрів зразків АМС до 673 К сприяє підвищенню їхньої корозійної тривкості. Такі залежності визначають зміною морфології, розподілу елементів та елементного складу модифікованих зразків АМС  $\text{Co}_{72,0}\text{Fe}_{5,0}\text{Si}_{11,0}\text{B}_{12,0}$ , що визначає їх електрохімічну та каталітичну активність.

#### 5. Подяка

Подані результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (номер 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: 1290588).

1. Nykyruy Y., Mudry S., Kulyk Y., Prunitsa V., Borysiuk A. Magnetic properties and nanocrystallization behavior of Co-based amorphous alloy // *Phys. Chem. Solid State*. 2023. Vol. 24, Iss. 1. P. 106–113. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.106-113>
2. Ackland K., Masood A., Kulkarni S., Stamenov P. Ultra-soft magnetic Co–Fe–B–Si–Nb amorphous alloys for high frequency power applications // *AIP Adv.* 2018. Vol. 8. P. 56129. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5007707>
3. Vasić M. M., Žák T., Pizúrová N., Roupčová P., Minić D. M., Minić D. M. Thermally induced microstructural transformations and anticorrosion properties of  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  amorphous alloy // *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. Vol. 500. P. 326–335. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2018.08.017>
4. 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: [doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.290](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.290)
5. Zhao J., Gao Q., Wang H., Shu F., Zhao H., He W., Yu Z. 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: [doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.056](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.056)
6. 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](https://doi.org/10.1007/1-4020-2965-9_17)
7. 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: [doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.078](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.078)
8. Ding L., Hu S., Quan X., Shen J. 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: [doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.110894](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.110894)
9. Liao W.-B., Wu Z. X., Lu W., He M., Wang T., Guo Z., Huang J. Microstructures and mechanical properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy coatings by detonation spraying // *Intermetallics*. 2021. Vol. 132. P. 107138. DOI: [doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107138](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107138)

10. 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>
11. 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>
12. Nykyruy Y., Mudry S., Kulyk Y., Borisyuk A. Magnetic properties and nanocrystallization process in Co–(Me)–Si–B amorphous ribbons // *Appl. Nanosci*. 2023. Vol. 13. P. 5239–5249. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02746-6>
13. Boichyshyn L., Hertsyk O., Lopachak M., Kovbuz M., Hula T., Pandyak N. 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: [doi.org/10.1007/s11003-020-00361-w](https://doi.org/10.1007/s11003-020-00361-w)
14. Zhang B. H., Liu J. H., Zhou H. T. Comprehensive study of the crystallization behavior, thermal stability, and magnetic properties of  $\text{Co}_{66.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Ni}_2$  amorphous ribbon // *J. Non-Cryst. Solids*. 2021. Vol. 573, Iss. 1. P. 121132. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121132>
15. Lopachak M., Khrushchych Kh., Dnistryan V., Boichyshyn L., Reshetnyak O. Corrosion Resistance of  $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$  Amorphous Metal Alloys for the Electrodes of Hydrogen Release from Alkaline Solutions // *Mat. Sci*. 2021. Vol. 56, Iss. 5. P. 673–677. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00481-x>

## THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS COBALT ALLOYS

O. Hertsyk<sup>1</sup>, M. Lopachak<sup>1</sup>, M. Kovbuz<sup>1</sup>, V. Slobodnyj<sup>1</sup>,  
V. Kordan<sup>1</sup>, N. Pandiak<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>*Ukrainian National Forestry University,  
Gen. Chuprynka Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine*

Amorphous metal alloys (AMA), obtained by the method of ultra-fast cooling from the melt, have a non-crystalline structure, which determines their special physicochemical properties. Alloys based on Co are characterized by high magnetic permeability, which makes it possible to use them in the production of transformers and other devices. In addition, amorphous metal alloys based on Co are promising for use in biomedical technologies because they are highly biocompatible with human tissues and organs.

Since amorphous metal alloys are unique materials, there is a need to study their corrosion resistance in aggressive environments, in particular, potassium hydroxide.

In order to increase the catalytic activity of amorphous alloys for the release of hydrogen from alkaline solutions, alloys are modified, in particular, by heat treatment.

In order to preserve the integrity of the alloy, but possibly increase the catalytic activity, samples of AMC  $\text{Co}_{72,0}\text{Fe}_{5,0}\text{Si}_{11,0}\text{B}_{12,0}$  were preheated to temperatures of 473 and 673 K at a speed of 10 K/s.

The corrosion resistance of the strip amorphous alloy  $\text{Co}_{72,0}\text{Fe}_{5,0}\text{Si}_{11,0}\text{B}_{12,0}$  in a 1.0 M aqueous solution of KOH was investigated by the method of cyclic voltammetry in the potentiodynamic mode. During contact with an alkaline solution, the corrosion potential shifts to the cathodic side, and the corrosion currents increase, which indicates a decrease in the durability of the sample. Preheating of AMC samples to 673 K helps to increase their corrosion durability. Such dependencies are determined by the change in morphology, distribution of elements, and elemental composition of modified samples of AMC  $\text{Co}_{72,0}\text{Fe}_{5,0}\text{Si}_{11,0}\text{B}_{12,0}$ , which determines their electrochemical and catalytic activity.

Therefore, such temperature modification can be used for additional protection of the surface from destruction in aggressive environments, as well as for intensification of hydrogen release processes from alkaline solutions.

*Keywords:* amorphous metal alloys, cobalt, corrosion resistance, heat treatment.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2023

Прийнята до друку 09.09.2024