

УДК 54-161+544.653.22

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ВОДНОГО РОЗЧИНУ НАТРІЙ ХЛОРИДУ НА КОРОЗІЙНУ ТРИВКІСТЬ КОБАЛЬТОВИХ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ

О. Герцик¹, Л. Бойчишин¹, В. Слободний¹, 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

Різними електрохімічними методами (потенціометрія, вольтамперометрія) досліджено корозійну тривкість стрічкових аморфних сплавів $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,7}$; $\text{Co}_{73,6}\text{Fe}_{3,2}\text{Mn}_{3,2}\text{Si}_{5,0}\text{B}_{15,0}$; $\text{Co}_{73,2}\text{Fe}_{4,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Si}_{5,3}\text{B}_{16,7}$; $\text{Co}_{73,0}(\text{Fe},\text{Ni},\text{Mo},\text{Mn})_{5,7}(\text{Si},\text{B})_{21,3}$; $\text{Co}_{73,3}(\text{Fe},\text{Ni},\text{Mo},\text{Mn})_{5,7}(\text{Si},\text{B})_{21,0}$ у водному розчині NaCl за температури (293–333) К.

Визначено залежність корозійної тривкості аморфних сплавів від елементного складу та температури агресивного середовища. З'ясовано, що в початковий момент контакту з 0,5 М водним розчином натрій хлориду за вищих температур сплави пасивуються. Зовнішня поверхня стрічкових сплавів характеризується нижчою корозійною тривкістю.

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

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6601.251>

1. Вступ

Температура суттєво впливає на швидкість корозії металів. З підвищенням температури процеси окислення металів відбуваються значно швидше [1]. Характер впливу температури є температурною залежністю константи швидкості хімічної реакції за кінетичного контролю процесу окислення металів або коефіцієнта дифузії за дифузійного контролю процесу [1].

Залежність між швидкістю корозії і температурою може бути ускладнено або порушено, якщо із зміною температури змінюється структура або інші властивості металу чи утвореної на ньому плівки.

Температура здебільшого значно впливає на швидкість електрохімічної корозії металів, оскільки змінює швидкість дифузії, перенапругу електродних процесів, ступінь анодної пасивності, розчинність деполяризатора (наприклад, кисню) і вторинних продуктів корозії [1].

Під час корозії металів у нейтральних електролітах, яка відбувається з окисенною деполяризацією, підвищення температури знімає перенапругу іонізації кисню, прискорює дифузю кисню до поверхні кородуючого металу, однак зменшує розчинність кисню. У деяких випадках вплив температури на швидкість

електрохімічної корозії металу оцінюють зміною якостей захисної плівки, оскільки за підвищених температур на металевій поверхні може утворюватися зерниста, погано прилягаюча до нього плівка вторинних продуктів корозії зі слабкими захисними властивостями. Унаслідок різного впливу підвищення температури на перебіг анодного і катодного електродних процесів електрохімічної корозії на різних металах може дуже змінитися не тільки швидкість корозії, а й полярність електродів [1].

Властивості аморфних металевих сплавів (АМС) на основі кобальту суттєво залежать від природи та кількості легуючих додатків [2–11]. Додатки Mn у сплави системи Co–Fe–Si–B є дуже важливими. За невисокого вмісту Mn (до 4 ат. %) температура кристалізації залишається, практично, незмінною, а температура Кюрі зменшується із збільшенням вмісту Mn. Оскільки кобальтові сплави щораз ширше використовують, то виникає необхідність тестування їх на корозійну тривкість у різних агресивних середовищах, зокрема в еталонному розчині натрій хлориду за різних температур.

2. Матеріали та методика експерименту

Досліджено аморфні сплави у вигляді стрічки товщиною 40 мкм, шириною 20 мкм такого складу (ат. %): Co_{75,5}Fe_{4,6}Si_{6,0}B_{16,7} (АМС-1); Co_{73,6}Fe_{3,2}Mn_{3,2}Si_{5,0}B_{15,0} (АМС-2); Co_{73,2}Fe_{4,3}Mn_{0,5}Si_{5,3}B_{16,7} (АМС-3); Co_{73,0}(Fe,Ni,Mo,Mn)_{5,7}(Si,B)_{21,3} (АМС-4); Co_{73,3}(Fe,Ni,Mo,Mn)_{5,7}(Si,B)_{21,0} (АМС-5), одержані методом надшвидкого охолодження розплаву (НШОР) в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, м. Київ. У зв'язку з технологією виготовлення стрічкових сплавів миттєвим охолодженням (10⁶ К/с) [10] розрізняють дві поверхні: контактну (к) та зовнішню (з).

Електрохімічні дослідження зразків АМС у 0,5 М водному розчині NaCl за різних температур (T = 293–333 К) проводили з використанням Potentiostat type EP 20A методом хронопотенціометрії та циклічної вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі з автоматичною розгорткою в часі (20 мВ/с) заданого потенціалу поверхні металу за дво- або триелектродними схемами, відповідно: робочий електрод–пластинка АМС, хлорсрібний електрод порівняння та допоміжний електрод–платинова пластинка.

З хронопотенціограм визначали початкове (E_o) та стаціонарне (E_{ст.}) значення потенціалу поверхні, а також час (τ) та швидкість (υ) його встановлення. З потенціодинамічних поляризаційних кривих визначали потенціал (E_{кор.}), струм (i_{кор.}) корозії, струм обміну (i_o), константу b та коефіцієнт переносу (α).

3. Результати досліджень та їх обговорення

Хронопотенціометричні дослідження сплавів у 0,5 М водному розчині NaCl показали, що додаток 0,5 ат. % Mn у сплав Co–Fe–Si–B призводить до незначного зсуву значення потенціалу контактної поверхні з –0,47 до –0,45 В, а для зовнішньої – з –0,50 до –0,48 В (рис. 1, табл. 1).

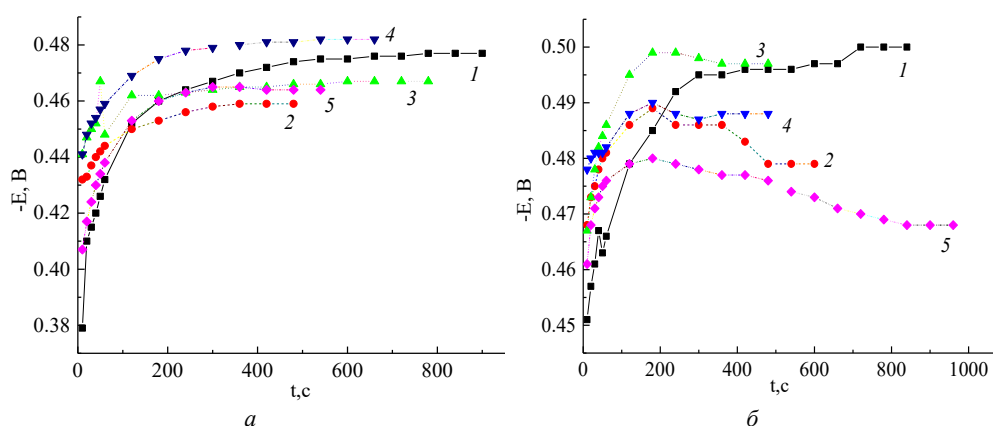


Рис. 1. Встановлення потенціалу контактної (а) та зовнішньої (б) поверхонь АМС-1 (1), АМС-2 (2), АМС-3 (3), АМС-4 (4), АМС-5 (5) у 0,5 М водному розчині NaCl (T = 293 K)
Fig. 1. Setting the potential of the contact (a) and external (b) surfaces of AMA-1 (1), AMA-2 (2), AMA-3 (3), AMA-4 (4), AMA-5 (5) at 0.5 M aqueous solution of NaCl (T = 293 K)

Таблиця 1
Результати потенціометричних досліджень корозійної тривкості АМС-електродів у 0,5 М водному розчині NaCl (T = 293 K)

Table 1
Results of potentiometric studies of corrosion durability of AMC electrodes in 0.5 M NaCl aqueous solution (T = 293 K)

АМС	Поверхня	$-E_0$, В	$-E_{ст.}$, В	ΔE , В	τ , с	$v \cdot 10^3$, В/с
1	к	0,38	0,48	0,10	780	7,2
	з	0,45	0,50	0,05	720	7,8
2	к	0,43	0,46	0,03	360	7,4
	з	0,47	0,48	0,01	480	8,0
3	к	0,44	0,47	0,03	600	7,5
	з	0,47	0,50	0,03	360	8,1
4	к	0,44	0,48	0,04	540	7,7
	з	0,48	0,49	0,01	360	8,0
5	к	0,41	0,46	0,05	420	7,3
	з	0,46	0,47	0,01	840	7,9

Вольтамперометричні дослідження корозійної тривкості АМС на основі кобальту у розчині натрій хлориду (рис. 2, табл. 2) показали, що за додаткового циклічного сканування потенціалу вплив елементного складу є суттєвішим. Із збільшенням часу контакту з агресивним середовищем за додаткової поляризації електрода потенціал корозії ($E_{кор.}$) зсувається в катодний бік для всіх сплавів, тоді як струм корозії ($i_{кор.}$) для сплаву АМС-3 зростає, а для АМС-4 та АМС-5 зменшується. Отже, добавки Ni та Mo сприяють пасивації поверхні кобальтових сплавів у хлоридному середовищі. Оборотної процесу розчинення поверхні, яка характеризується кутовим коефіцієнтом нахилу (b), при цьому практично не змінюється.

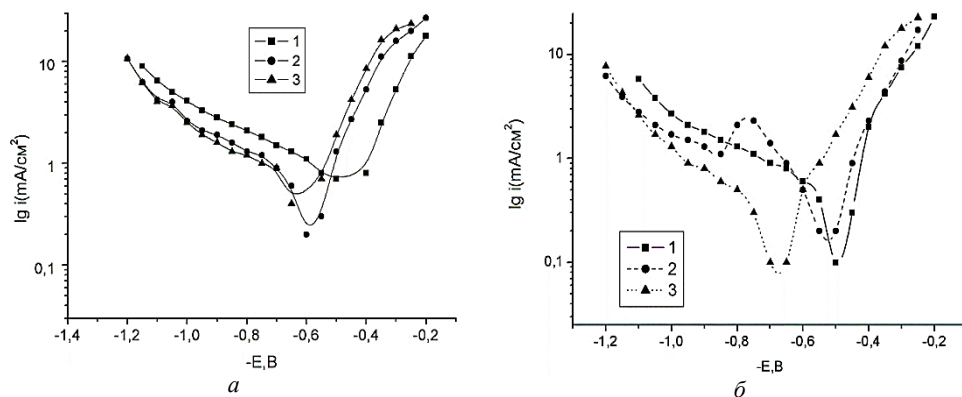


Рис. 2. Вольтамперограми АМС-3 (а) та АМС-4 (б)
у 0,5 М водному розчині NaCl (T = 293 K)
Fig. 2. The voltammograms of AMA-3 (a) and AMA-4 (b)
in a 0.5 M NaCl aqueous solution (T = 293 K)

Вольтамперометричні параметри розчинення АМС-електродів
у 0,5 М водному розчині NaCl (T = 293 K)

Таблиця 2

Voltammetric parameters of dissolution of AMC electrodes
in 0.5 M NaCl aqueous solution (T = 293 K)

Table 2

АМС	Цикл	$-E_{кор.}, \text{В}$	$i_{кор.} \cdot 10^6, \text{А/см}^2$	$b, \text{В}$	α	$i_0 \cdot 10^8, \text{А/см}^2$
3	1	0,28	4,3	0,07	0,41	1,83
	5	0,38	7,9	0,13	0,22	5,46
	10	0,48	17,8	0,11	0,26	1,27
4	1	0,48	9,6	0,12	0,24	1,83
	5	0,53	10,0	0,11	0,26	0,85
	10	0,68	5,6	0,11	0,26	0,22
5	1	0,43	39,8	0,14	0,21	4,80
	5	0,58	14,1	0,10	0,29	0,29
	10	0,62	20,9	0,12	0,24	0,57

Підвищення температури розчину від 293 до 333 К призводить до диференціації потенціалів як зовнішньої, так і контактної поверхонь АМС-електродів у 0,5 М розчині NaCl. Додаток 0,5 ат. % Mn неоднозначно впливає на значення потенціалів електродів (рис. 1, 3, 4, табл. 3). Причому для багатокомпонентних сплавів АМС-4 та АМС-5 у початковий період контакту з агресивним середовищем за вищих температур простежується зсув потенціалу в анодну сторону, тобто відбувається пасивація поверхні, очевидно, внаслідок швидкого утворення захисних шарів. В умовах дальшого контакту з нагрітим розчином ці шари, без сумніву, руйнуються і потенціал зсувається в катодну сторону.

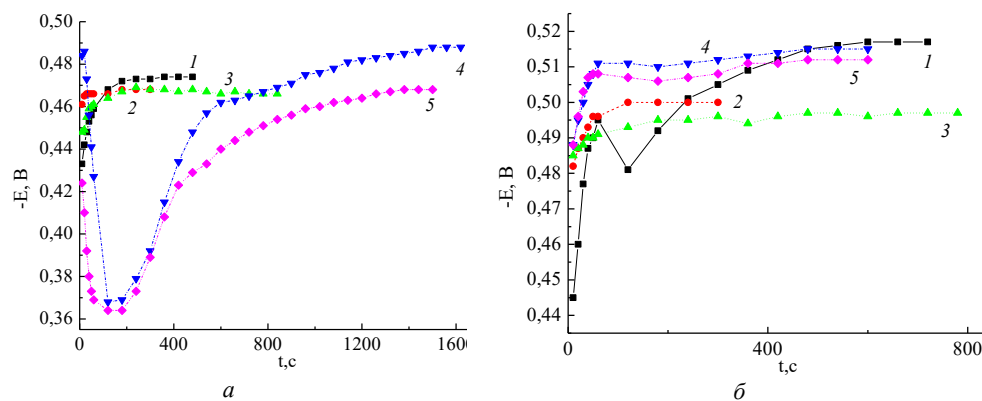


Рис. 3. Встановлення потенціалу контактної (а) та зовнішньої (б) поверхонь АМС-1 (1), АМС-2 (2), АМС-3 (3), АМС-4 (4), АМС-5 (5) у 0,5 М водному розчині NaCl ($T = 313\text{ K}$)
 Fig. 3. Setting the potential of the contact (a) and external (b) surfaces of AMA-1 (1), AMA-2 (2), AMA-3 (3), AMA-4 (4), AMA-5 (5) at 0.5 M aqueous solution of NaCl ($T = 313\text{ K}$)

Підвищення температури розчину натрій хлориду до 333 К інтенсифікує процеси розчинення АМС електродів. Потенціали для усіх сплавів зсуваються в катодний бік і лежать у межах $-(0,5-0,53)$ В для зовнішньої поверхні (рис. 4).

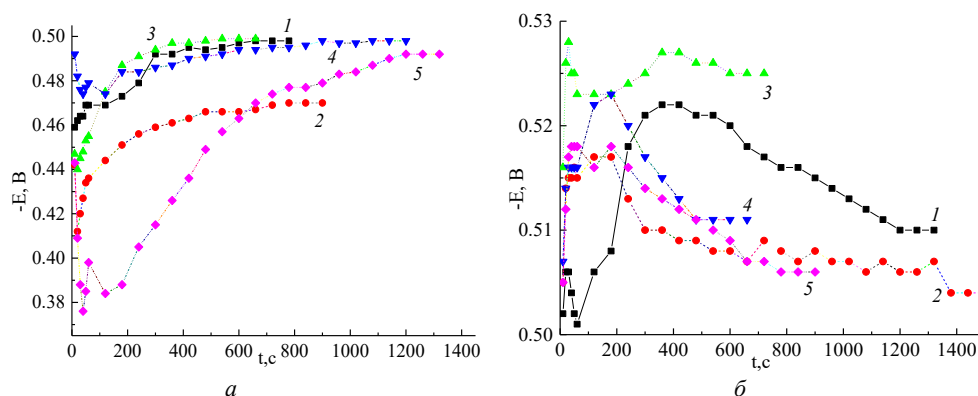


Рис. 4. Встановлення потенціалу контактної (а) та зовнішньої (б) поверхонь АМС-1 (1), АМС-2 (2), АМС-3 (3), АМС-4 (4), АМС-5 (5) у 0,5 М водному розчині NaCl ($T = 333\text{ K}$)
 Fig. 4. Setting the potential of the contact (a) and external (b) surfaces of AMA-1 (1), AMA-2 (2), AMA-3 (3), AMA-4 (4), AMA-5 (5) at 0.5 M aqueous solution of NaCl ($T = 333\text{ K}$)

Отже, залежність корозійної тривкості досліджуваних кобальтових АМС у 0,5 М водному розчині NaCl має нелінійний характер (табл. 3). Такий хід залежностей свідчить про різні переважаючі механізми в нижчому та вищому інтервалі температур. Можливо, це пов'язано з переходом з дифузійної в кінетичну область. Підвищення температури агресивного середовища незначно знижує корозійну тривкість досліджуваних зразків. Найбільші зміни потенціалу зафіксовано для АМС- та АМС-5. Тому такі матеріали можна використовувати у водному розчині NaCl до $T = 333\text{ K}$.

4. Висновки

Отже, корозійна тривкість досліджуваних АМС суттєво залежить від температури агресивного середовища та елементного складу сплавів, які за реакційною здатністю розташовуються в такий ряд: $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,7} > \text{Co}_{73,6}\text{Fe}_{3,2}\text{Mn}_{3,2}\text{Si}_{5,0}\text{B}_{15,0} > \text{Co}_{73,2}\text{Fe}_{4,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Si}_{5,3}\text{B}_{16,7} > \text{Co}_{73,0}(\text{Fe},\text{Ni},\text{Mo},\text{Mn})_{5,7}(\text{Si},\text{B})_{21,3} > \text{Co}_{73,3}(\text{Fe},\text{Ni},\text{Mo},\text{Mn})_{5,7}(\text{Si},\text{B})_{21,0}$. Зовнішня поверхня стрічок АМС, яка містить більше кристалічної фази, є менш корозійнотривкою.

Таблиця 3

Вплив температури на параметри розчинення поверхонь стрічок
АМС-електродів у 0,5 М водному розчині NaCl

Table 3

The influence of temperature on the dissolution parameters of the surfaces
of AMC-electrode tapes in a 0.5 M NaCl aqueous solution

АМС	Т, К	Контактна поверхня			Зовнішня поверхня		
		-E, В	$v \cdot 10^4$, В/с	$(\Delta E / \Delta T) \cdot 10^4$, В/К	-E, В	$v \cdot 10^4$, В/с	$(\Delta E / \Delta T) \cdot 10^4$, В/К
1	293	0,48	10,6	5,25	0,50	3,0	10,5
	303	0,47	3,8		0,49	3,4	
	313	0,47	5,2		0,52	10,0	
	323	0,49	3,4		0,50	1,0	
	333	0,50	2,0		0,51	0,2	
2	293	0,46	2,4	2,75	0,48	2,6	6,25
	303	0,42	0,2		0,51	4,6	
	313	0,47	1,0		0,50	2,8	
	323	0,50	15,8		0,51	4,4	
	333	0,47	1,2		0,50	2,0	
3	293	0,47	1,4	8,0	0,49	3,8	7,0
	303	0,48	4,6		0,51	3,8	
	313	0,47	2,6		0,50	1,2	
	323	0,50	3,8		0,51	1,2	
	333	0,50	1,6		0,53	1,4	
4	293	0,48	3,6	4,0	0,49	0,8	6,0
	303	0,49	4,6		0,50	2,0	
	313	0,49	11,4		0,52	4,6	
	323	0,49	5,6		0,50	3,0	
	333	0,50	2,6		0,51	1,8	
5	293	0,46	6,2	6,75	0,47	3,0	9,5
	303	0,46	4,2		0,48	1,6	
	313	0,47	11,0		0,51	4,0	
	323	0,49	4,6		0,52	3,6	
	333	0,49	9,0		0,51	2,6	

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 (SFI-PD-Ukraine-00014574).

1. Zhang Y. F., Yuan X. G., Huang H. J., Zuo X. J., Cheng Y. L. Influence of chloride ion concentration and temperature on the corrosion of Cu-Al composite plates in salt fog // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 821. P. 153249.
DOI: <https://doi.org/0.1016/j.jallcom.2019.153249>
2. Hertsyk O. M., Hula T. H., Yezerska O. A. et al. The Influence of the Composition of Amorphous Alloys on Their Corrosion Resistance in Aggressive Environments of Different Nature // *Mater. Scie.* 2024. Vol. 59, No.5. P. 546–553.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-024-00810-w>
3. Louzguine-Luzgin D. V., Ketov S. V., Trifonov A. S., Churymov A. Yu. Surface structure and properties of metallic glasses // *J. Alloys Comp.* 2018. Vol. 742. P. 512–517. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.290>
4. 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 Comp.* 2019. Vol. 785. P. 846–854.
DOI: doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.056
5. 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
6. 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. and Coat. Technol.* 2018. Vol. 351. P. 68–77.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.078>
7. 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>
8. 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: doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107138
9. 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: doi.org/10.1023/A:1003893122201
10. Lopachak M., Kovbuz M., Hertsyk O. et al. 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”.* 2020. P. 01NMM06–1-01NMM06-4. DOI: [10.1109/NAP51477.2020.9309640](https://doi.org/10.1109/NAP51477.2020.9309640)
11. 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: doi.org/10.1007/s11003-020-00361-w

**THE EFFECT OF THE TEMPERATURE
OF THE AQUEOUS SODIUM CHLORIDE SOLUTION
ON THE CORROSION RESISTANCE OF AMORPHOUS COBALT ALLOYS**

O. Hertsyk¹, L. Boichyshyn¹, V. Slobodnyj¹, 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*

Temperature significantly affects the rate of corrosion of metals. With an increase in temperature, the oxidation processes of metals proceed much faster, despite the decrease in their thermodynamic potential. The relationship between the rate of corrosion and temperature can be complicated or violated if the structure or other properties of the metal or the film formed on it changes with a change in temperature.

In most cases, temperature has a significant effect on the rate of electrochemical corrosion of metals, as it changes the rate of diffusion, overvoltage of electrode processes, the degree of anodic passivity, the solubility of the depolarizer (for example, oxygen) and secondary corrosion products.

The properties of amorphous metal alloys (AMS) based on cobalt depend significantly on the nature and amount of alloying applications. Additions of Mn to alloys of the Co–Fe–Si–B system are very important. At a low Mn content (up to 4 at. %), the crystallization temperature remains practically unchanged, and the Curie temperature decreases with increasing Mn content.

Since cobalt alloys are increasingly being used, there is a need to test them for corrosion resistance in various aggressive environments, in particular, in a reference solution of sodium chloride at different temperatures.

Various electrochemical methods (potentiometry, voltammetry) investigated the corrosion resistance of ribbon amorphous alloys $\text{Co}_{75.5}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{16.7}$; $\text{Co}_{73.6}\text{Fe}_{3.2}\text{Mn}_{3.2}\text{Si}_{5.0}\text{B}_{15.0}$; $\text{Co}_{73.2}\text{Fe}_{4.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}_{5.3}\text{B}_{16.7}$; $\text{Co}_{73.0}(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{Mn})_{5.7}(\text{Si}, \text{B})_{21.3}$; $\text{Co}_{73.3}(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{Mn})_{5.7}(\text{Si}, \text{B})_{21.0}$ in an aqueous solution of NaCl at a temperature of (293–333) K.

The dependence of the corrosion resistance of amorphous alloys on the elemental composition and the temperature of the aggressive environment was established. It was found that at the initial moment of contact with a 0.5 M aqueous solution of sodium chloride at higher temperatures, the alloys are passivated. The outer surface of strip alloys is characterized by lower corrosion resistance.

Keywords: amorphous metal alloys, cobalt, corrosion resistance, temperature.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2024

Прийнята до друку 21.01.2025