

## КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ ДЛЯ ЕЛЕКТРОДІВ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ЛУЖНИХ РОЗЧИНІВ

М. М. ЛОПАЧАК, Х. І. ХРУЩИК, В. В. ДНІСТРЯН,  
Л. М. БОЙЧИШИН, О. В. РЕШЕТНЯК

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Корозійну тривкість аморфного сплаву (АМС) на основі кобальту досліджено методом циклічної вольтамперометрії (ВА) у водному середовищі 1 М КОН за різних температур – від 293 до 333 К. Встановлено, що внаслідок п'ятикратної циклічної поляризації електродів у межах  $-1,5...+0,5$  В потенціал корозії зміщується в катодний бік, а в розчинах з температурою 313...333 К набуває майже однакових значень. Густина корозійного струму АМС збільшується у вісім разів із підвищенням температури розчину до 313 К. Корозійна тривкість АМС, що використовують у реакції виділення водню, зростає, на що вказують значення густини струму, які вдвічі нижчі, ніж у вихідних сплавів. Розрахована енергія активації корозії становить 18,65 та 17,86 кДж/моль для першого та п'ятого циклів на ВА-кривій, що вказує на дифузійну взаємодію гідроксильних йонів з поверхнею електрода АМС. Обчислено енергію активації утворення сполук на поверхні АМС. Встановлено, що хемосорбований комплекс  $[\text{Co} - \text{O} - \text{H}_2\text{O}]_{\text{ads}}$  формується із вдвічі більшою енергією активації, ніж пасиваційні шари.

**Ключові слова:** *аморфні металеві сплави, корозія, енергія активації, пасивація поверхні.*

The corrosion resistance of cobalt-based amorphous alloy (AMA) was investigated by cyclic voltammetry (VA). Investigations were carried out in an aqueous medium of 1 M KOH at different temperatures from 293 to 333 K. It was shown that due to the five-fold cyclic polarization of the electrodes within the potentials  $-1.5...+0.5$  V, the corrosion potential shifts to the cathodic side, and in solutions temperature of 313...333 K acquires almost identical values. The corrosion current of the AMA increases eightfold with increasing the temperature of the solution to 313 K. The corrosion resistance of the AMA used in the hydrogen evolution reaction increases, as indicated by current density values that are two times lower than those of unused alloys. The corrosion activation energy is calculated to be 18.65 and 17.86 kJ/mol for the 1 and 5 cycles of the VA curve, respectively. Such values indicate the diffusion-controlled interaction of hydroxyl ions with the surface of the AMA. The activation energy of the formation of compounds on the AMC surface is calculated. It is shown that the formation of the chemisorbed complex  $[\text{Co}-\text{O}-\text{H}_2\text{O}]_{\text{ads}}$  occurs with twice the activation energy than the formation of passivation layers.

**Keywords:** *amorphous metallic alloys, corrosion, activation energy, passivation of the surface.*

**Вступ.** Аморфні металеві сплави (АМС) – матеріали зі склоподібною структурою [1, 2], які через відсутність дальнього впорядкування атомів володіють ізотропними фізико-хімічними властивостями. Не мають меж зерен або дефектів кристалічної ґратки, які могли б викликати локалізовану корозію, а отже, корозійно тривкі порівняно з кристалічними сплавами такого ж складу [3–5].

АМС на основі кобальту привертають увагу як м'які магнетні матеріали через незначну коерцитивну силу, високу магнетну проникність та низькі втрати гістерезису тощо [6, 7]. Після додавання до них В і Si можуть утворюватися аморфна та нанокристалічна фази. З іншого боку, частковим заміщенням В або Si на Fe, Mo, Zr або Ti можна поліпшити магнетні властивості сплаву, зокрема, посилити намагнетченість насичення [8, 9]. Корозійну тривкість цих матеріалів вдається суттєво підвищити, додаючи Cr, а також металоїдні елементи [3]. Сьогодні здебільшого досліджують структуру сплавів на основі Co [8, 10], яка визначає їх функціональні властивості. Однак дуже мало публікацій про їх корозійну тривкість. Через розширення сфер використання АМС, зокрема у водневій енергетиці, необхідно оцінити вплив агресивного середовища на зміну їх корозійної тривкості. Тому мета нашого дослідження – протестувати корозійну тривкість АМС  $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$  за різних температур 1 М водного розчину KOH до та після використання їх як електродів виділення водню.

**Матеріали та методи випробувань.** Гартуванням з рідкого стану зі швидкістю  $10^5 \dots 10^6$  K/s синтезували АМС  $\text{Co}_{72}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$ , який застосовували як електрод виділення водню із лужних розчинів. Корозійні властивості сплаву  $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$  досліджували за різних температур 1 М водного розчину KOH до та після виділення водню методом циклічної вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі в діапазоні  $-1,5 \dots +0,5$  V за швидкості розгортки потенціалу 50 mV/s, використовуючи триелектродну комірку. Робочим електродом був АМС у вигляді стрічки завтовшки 40  $\mu\text{m}$ , шириною 20 mm, з площею контактуючої поверхні 1  $\text{cm}^2$ , допоміжним – платиновий, порівняння – каломелевий. Вольтамперометричні (ВА) вимірювання виконували в термостатованій комірці за температур розчину 293; 303; 313; 323;  $333 \pm 0,5$  K, застосовуючи прилад Potentiostattype EP 20 A.

**Результати та їх обговорення.** АМС на основі кобальту протестували як електроди виділення водню та вивчили їх корозійну тривкість у водному розчині KOH (рис. 1).

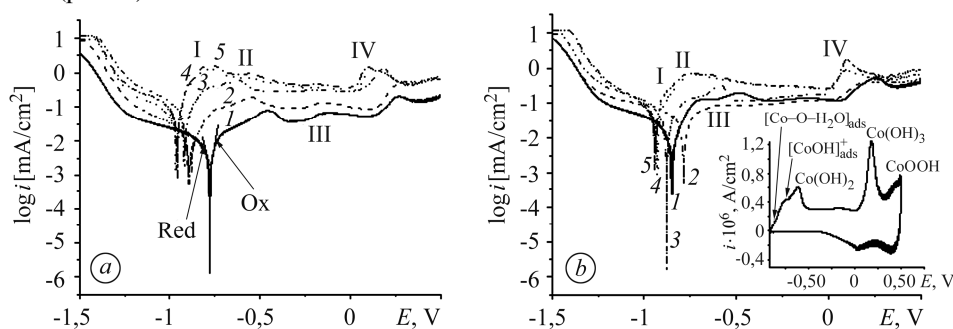


Рис. 1. Анодні поляризаційні криві АМС  $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$  за різних температур 1 М водного розчину KOH до (а) та після (б) виділення водню: 1 – 293; 2 – 303; 3 – 313; 4 – 323; 5 –  $333 \pm 0,5$  K; I–IV – максимуми, які відповідають пасивації поверхні при  $-0,78 \dots -0,81$ ;  $-0,61 \dots -0,45$ ;  $-0,18 \dots -0,16$  та  $0,11 \dots 0,23$  V.

Fig. 1. Anodic polarization curves of the AMA  $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$  at different temperature aqueous solution 1 M KOH before (a) and after (b) hydrogen evolution: 1 – 293; 2 – 303; 3 – 313; 4 – 323; 5 –  $333 \pm 0,5$  K; I–IV – maxima, that correspond to surface passivation at  $-0,78 \dots -0,81$  V;  $-0,61 \dots -0,45$  V;  $-0,18 \dots -0,16$  V;  $0,11 \dots 0,23$  V.

Виявили (рис. 1а), що внаслідок підвищення температури розчину процеси окиснення (Ox) та відновлення (Red) поверхні електродів інтенсифікуються, що проявляється у зміні корозійних характеристик. Зокрема, потенціал корозії  $E_{\text{corr}}$  зсувається в катодний бік з  $-0,78 \pm 0,05$  при 293 K до  $-0,91 \pm 0,05$  V при 333 K,

що вказує на зниження термодинамічної стійкості поверхні та полегшене її окиснення (рис. 2).

Ріст густини струмів корозії  $i_{\text{кор}}$  є прямо пропорційний концентрації йонів електрохімічно активних компонентів сплаву, тобто на межі АМС–ІМ водний розчин КОН зростає концентрація йонів кобальту. Енергія активації корозії  $E_{a,\text{кор}}$  АМС в усьому діапазоні температур розчину та за різного часу сканування потенціалу становить 18,7 та 17,9 kJ/mol для першого та п'ятого циклів на ВА-кривій, відповідно. Під час сканування потенціалу в анодний бік до +0,5 V на анодній гілці ВА кривих системи Co–Si–B чітко видно чотири максимуми (рис. 2).

За висотою максимумів розраховували енергію активації утворення сполук окиснення поверхні сплаву:  $E_{a,1} = 57,6$ ;  $E_{a,2} = 27,7$ ;  $E_{a,3} = 22,9$ ;  $E_{a,4} = 22,3$  kJ/mol. Отже, корозія протікає з дещо нижчим енергетичним бар'єром, ніж утворення захисних окисно-гідроксидних шарів. Внаслідок підвищення температури та сканування потенціалу змінюються значення коефіцієнтів рівняння Тафеля  $a$  і  $b$  [2, 10]. Слід зауважити, що коефіцієнт  $a$  відповідає значенню перенапруги за густини струму  $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  і залежить від матеріалу електрода, стану його поверхні та характеризує ступінь її перетворення.

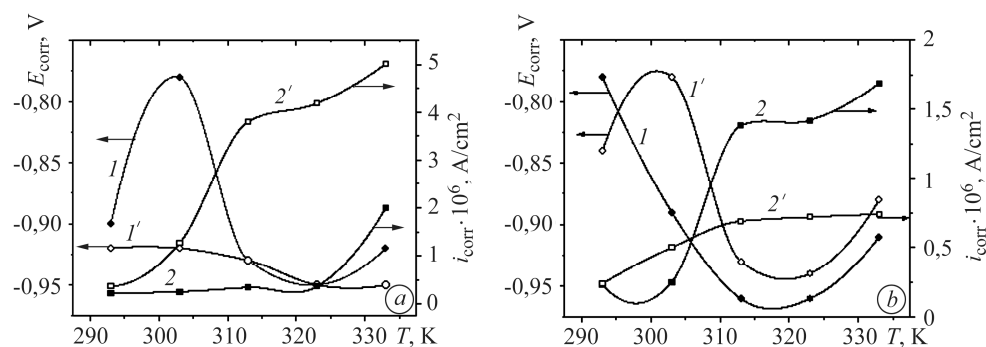


Рис. 2. Залежності потенціалу ( $I, I'$ ) та густини струму корозії ( $2, 2'$ ) АМС-електродів складу  $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ , у 1,0 М водному розчині КОН (п'ятий цикл), від температури розчину до (а) та після (б) виділення водню:  $I, 2$  – перший цикл;  $I', 2'$  – п'ятий.

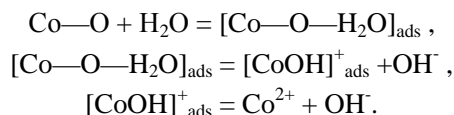
Fig. 2. Dependence of potential ( $I, I'$ ) and current density ( $2, 2'$ ) of AMA-electrodes  $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$  in 1.0 M KOH solution (the fifth cycle), on the solution temperature before (a) and after (b) hydrogen evolution:  $I, 2$  – the firsts cycle;  $I', 2'$  – the fifth cycle.

#### Корозійні характеристики АМС $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ за різних температур 1 М розчину КОН (п'ятий цикл ВА)

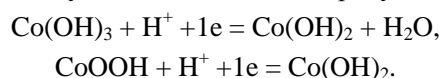
T, K	$a_{\text{Red}}$	$b_{\text{Red}}$	$a_{\text{Ox}}$	$b_{\text{Ox}}$	$a_{\text{Red}}$	$b_{\text{Red}}$	$a_{\text{Ox}}$	$b_{\text{Ox}}$
	V							
До виділення водню				Після виділення водню				
293	-0,90	-0,04	-0,66	0,02	-1,02	-0,07	-0,68	0,07
303	-1,01	-0,04	-0,68	0,04	-1,00	-0,04	-0,62	0,08
313	-1,08	-0,06	-0,88	0,05	-1,03	-0,05	-0,86	0,03
323	-1,11	-0,10	-0,91	0,09	-1,09	-0,09	-0,87	0,04
333	-1,08	-0,11	-0,91	0,09	-0,97	-0,11	-0,72	0,07

Виявили (див. таблицю та рис. 2), що внаслідок підвищення температури розчину та поляризації електрода в межах  $-1,5 \dots +0,5 \text{ V}$  відбувається деяке перетворення поверхні АМС-електрода, на що вказує зміна коефіцієнта  $a_{\text{Ox}}$  та швид-

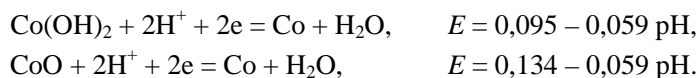
кості окиснення, яку кількісно характеризує коефіцієнт  $b_{Ox}$ . У лужному розчині аніони  $OH^-$  в області потенціалів активного анодного розчинення гальмують анодний процес, через утворення міцно зв'язаних з поверхнею адсорбційних гідроксокомплексів металу. У результаті їх інгібувальної дії підвищується міжфазний енергетичний бар'єр для переходу йонів  $Co$  у розчин. Ймовірно, взаємодія АМС-електрода з киснем, який хемосорбується на поверхні, сприяє дисоціації води за схемою:



На ВА-кривих (рис. 1) з'являються ділянки, які мало залежать від потенціалу, що пов'язано із формуванням захисних шарів. На зворотних ВА-кривих (рис. 1b) катодні максимуми вказують на відновлення продуктів корозії, зокрема  $Co^{3+}$ :



Подальші максимуми пов'язані із катодною деполяризацією з відновленням сполуки  $Co(II)$ :



Потенціали катодних піків на ВА-кривих знаходяться в області значень відновлення металічного кобальту. За результатами ВА досліджень АМС-електрода в межах  $-1,5...+0,5$  V встановили потенціали виділення водню. Далі побудували ВА криві (рис. 1b) та розрахували електрохімічні параметри (див. таблицю та рис. 2). На анодній гілці ВА кривої АМС  $Co-Si-W$  після виділення водню чітко видно чотири максимуми окиснення поверхні. Розрахована енергія активації утворення поверхневих сполук АМС, відповідно становить 5,97; 20,25; 10,39; 16,55 kJ/mol. Енергія активації корозії для першого циклу відновленої поверхні АМС дорівнює 25 kJ/mol, що вказує на дифузійне утруднення взаємодії поверхні з агресивними йонами.

## ВИСНОВКИ

Отже, методом циклічної вольтамперометрії досліджено корозійну тривкість аморфного сплаву на основі кобальту до і після використання у реакції виділення водню та встановлено, що оптимальна температура 1 M водного розчину  $KOH$  знаходиться в межах 313...323 K. У цьому температурному інтервалі внаслідок п'ятиразової циклічної поляризації електродів у межах  $-1,5...+0,5$  V потенціал корозії набуває сталих значень  $-0,90 \pm 0,05$  V, густина струму корозії становить  $1...1,5 \cdot 10^{-6}$  A·cm<sup>-2</sup>. Поверхня окиснюється стадійно з формуванням хемосорбованого комплексу  $[Co - O - H_2O]_{ads}$ , енергія активації утворення якого становить 57 kJ/mol та вказує на дифузійно-контрольовані процеси корозії.

1. Shun T. T., Chang L. Y., and Shiu M. H. Age-hardening of the  $CoCrFeNiMo_{0,85}$  high-entropy alloy // Mater. Charact. – 2013. – **81**. – P. 92–96.
2. Вплив легування на корозійну тривкість об'ємних аморфних сплавів на основі заліза / О. М. Герцик, М. О. Ковбуз, Л. М. Бойчишин, Т. Г. Переверзева, О. В. Решетняк // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2017. – **53**, № 3. – P. 37–42.  
(Influence of alloying on the corrosion resistance of bulk amorphous alloys based on iron / O. M. Hertsyk, M. O. Kovbuz, L. M. Boichyshyn, T. G. Pereverzeva, and O. V. Reshetnyak // Materials Science. – 2017. – **53**, № 3. – P. 330–336.)
3. Influence of Cr additions on corrosion resistance of Fe- and Co-based metallic glasses and nanocrystals in  $H_2SO_4$  / A. Pardo, M. C. Merino, E. Otero, M. D. López, and A. M<sup>o</sup>ñich // J. Non-Cryst. Solids. – 2006. – **352**. – P. 3179–3190.

4. *Comparison of corrosion behaviors between Ti-based bulk metallic glasses and its composites* / Y. J. Yang, Z. S. Jin, X. Z. Ma, Z. P. Zhang, H. Zhong, M. Z. Ma, X. Y. Zhang, G. Li, and R. P. Liu // *J. Alloys Compd.* – 2018. – **750**. – P. 757–764.
5. *Zarebidaki A., Seifoddini A., and Rabizadeh T. Corrosion resistance of Fe<sub>77</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>9</sub>C<sub>7.5</sub>B<sub>1.5</sub> in-situ metallic glass matrix composites* / *J. Alloys Compd.* – 2018. – **736**. – P. 17–21.
6. *Nanocrystallization and structure of Fe<sub>78.5</sub>Ni<sub>1.0</sub>Mo<sub>0.5</sub>Si<sub>6.0</sub>B<sub>14.0</sub> amorphous alloy* / L. Bednarska, S. Mudry, M. Kovbuz, B. Kotur, O. Hertsyk, G. Haneczok, and M. Karolus // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2008. – **354**, № 35–39. – P. 4359–4362.
7. *Preparation and characterization of Co-Fe-Ni-M-Si-B (M = Zr, Ti) amorphous powders by wet mechanical alloying* / B. V. Neamtu, H. F. Chicinas, T. F. Marinca, O. Isnard, I. Chicinas // *J. Alloys Compd.* – 2016. – **673**. – P. 80–85.
8. *Metastable phases in Co<sub>70</sub>B<sub>20</sub>Si<sub>5</sub>Fe<sub>4</sub>Mo<sub>1</sub> alloy fabricated by non-equilibrium processes* / M. R. J. Jezeh, M. Tavoosi, A. Ghasemi, and R. Farshadnia // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2015. – **427**. – P. 26–33.
9. *Structural changes of Co<sub>70</sub>Fe<sub>5</sub>Si<sub>10</sub>B<sub>15</sub> amorphous alloy induced during heating* / D. M. Minić, A. M. Maričić, R. Z. Dimitrijević, M. M. Ristić // *J. Alloys Compd.* – 2007. – **430**. – P. 241–245.
10. *The structure, morphology and electrochemical impedance study of the passivation layers on the surface of the Co-Fe-Si-B-M amorphous metallic alloys* / L. Bednarska, B. Kotur, M. Kovbuz, A. Budniok, and E. Lagiewka // *J. Physics: Conf. ser.* – 2007. – № 79. – P. 012033–012937.

*Одержано 09.07.2020*