

УДК 54-161+544.653.22

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2024.75.007>

*Лідія БОЙЧИШИН, Марія ЛОПАЧАК, Богдан КОТУР,
Оксана ГЕРЦИК, Тетяна БОДНАР*

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ АМОΡФНИЙ ЕЛЕКТРОД $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{V}_{16,7}$ / ВОДНИЙ РОЗЧИН NaCl МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ІМПЕДАНСНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: lidiya.boichyshyn@lnu.edu.ua*

Методами потенціометрії та циклічної вольтамперометрії досліджено корозійні процеси на межі АМС-електрод / 3 % водний розчин NaCl . З'ясовано, що добавки $2,5 \times 10^{-3}$ % KMnO_4 до розчину NaCl сприяють помітній пасивації електрода, про що свідчить зміщення $E_{\text{кор}}$ в анодний бік та $i_{\text{кор}}$, набувають значень порядку 10^{-7} А/см². Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії досліджено поверхневі захисні шари на АМС-електроді, утворені в процесі поляризації у потенціалах -290 та -550 мВ у 3 % водному розчині NaCl до і після попереднього 12-годинного витримання зразка у цьому середовищі, а також в 3 % розчині NaCl з додатком $2,5 \times 10^{-3}$ % KMnO_4 .

Ключові слова: аморфний металевий сплав, корозія, електрохімічна імпедансна спектроскопія.

Вступ

Аморфні металеві сплави (АМС) на основі кобальту є перспективними матеріалами з близькою до нуля магнітострикцією [1–14]. В останні роки АМС використовують як сенсори та біоматеріали для внутрішнього транспортування лікарських препаратів головно при онкологічних захворюваннях. Отже, треба детально дослідити процеси їхнього розчинення та пасивації в агресивних середовищах, зокрема в 3% водному розчині NaCl , у якому розчинність кисню найбільша. АМС $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{V}_{16,7}$ вже використовують як біоматеріал [1], завдяки своїм високим магнітним характеристикам. АМС $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{V}_{16,7}$ добре втримуються у тканинах людського організму у постійному магнітному полі і це становить перевагу перед кристалічними аналогами. Однак на АМС потрібно наростити однорідну окисно-гідроксидну плівку, яка була б підкладкою для органічних іммобілізаторів медичних препаратів. В агресивних середовищах ці сплави підлягають корозії через нещільні та дефектні захисні шари, утворені на їхній поверхні. Мета нашої праці – дослідити межі поділу фаз аморфний електрод

$\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,7}$ / водний розчин NaCl методом електрохімічної імпедансної спектроскопії та визначити товщину окисно/гідроксидних шарів.

Матеріали та методика досліджень

Досліджено корозійні властивості аморфного металевго сплаву на основі кобальту $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,7}$ до та після 12-годинного витримування в 3% водному розчині NaCl .

Корозію зразків АМС досліджували потенціометрично у 3% водному розчині NaCl стосовно каломелевого електрода з часом витримування в розчині 12 год. Для вольтамперометричних досліджень використовували аморфний сплав у вигляді стрічки товщиною 40 мкм, шириною 20 мм з площею контактуючої поверхні 1 cm^2 , допоміжний електрод – платиновий, швидкість розгортки потенціалу 20 mV/s . Для дослідження електрохімічних процесів розчинення – йонізації АМС-електродів в 3% водному розчині NaCl та 3% $\text{NaCl} + 2,5 \times 10^{-3} \% \text{KMnO}_4$ використовували систему Autolab. Дослідження електрохімічних властивостей оксидних шарів, утворених внаслідок поляризації АМС – електрода при E_{corr} , проводили методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС) у частотному діапазоні від 10 kГц до $0,1 \text{ Гц}$. Реальну та уявну компоненти імпедансних залежностей аналізували за допомогою програмного забезпечення Autolab. На підставі експериментальних даних визначали еквівалентні електричні схеми досліджуваних корозійних систем.

Результати досліджень та обговорення

Відомо [1, 2], що первинна поверхня АМС окиснюється локально і внаслідок занурення АМС $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,7}$ в розчин 3% NaCl на всій поверхні електрода утворюється також неоднорідна плівка. Одна з найголовніших стадій розчинення металевих електродів – дифузія до металевої поверхні агресивних іонів, внаслідок чого створюється ПЕШ певної структури [3]. На рис. 1 зображено потенціометричні криві залежностей потенціалу та струму окиснення АМС-електрода від часу витримування в розчині NaCl . Із залежності $E(t)$ видно, що в розчині натрій хлориду відбувається повільна самопасивація поверхні в часі, яка зумовлює зміщення струмів у позитивний бік, тобто зменшується концентрація від'ємно заряджених частинок, що характерно для сплавів у аморфному стані.

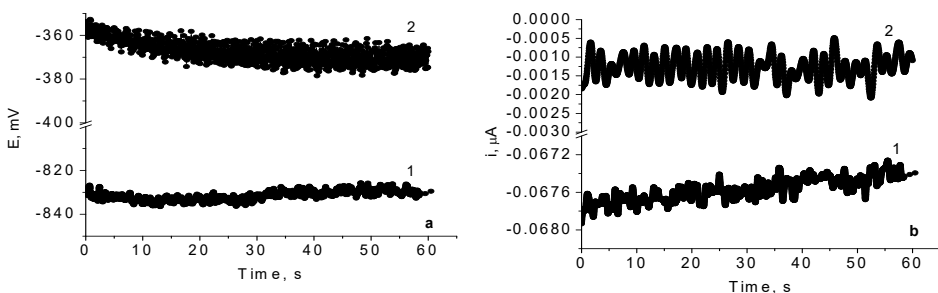
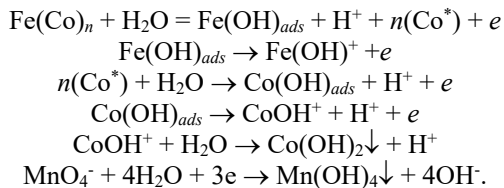


Рис. 1. Потенціальні (а) та струмові (б) шуми аморфних електродів в 3 % водному розчині NaCl (1) та в 3% водному розчині $\text{NaCl} + 2,5 \times 10^{-3} \% \text{KMnO}_4$ (2).

Fig. 1. Potential (a) and current noise (b) of the amorphous electrodes in 3 % aqua solution NaCl (1) and 3 % aqua solution $\text{NaCl} + 2,5 \times 10^{-3} \% \text{KMnO}_4$ (2).

Калій перманганат додається до електроліту, щоб інгібувати поверхні АМС завдяки створенню щільних пасиваційних шарів. Підтверджено, що додавання до розчину NaCl калій перманганату зумовлює різке зміщення потенціалу в додатний бік (на 450 мВ) (рис.1, а, кр. 2.), у цьому випадку амплітуда коливань струмів залишається незмінною в пасиваційних плівок з різним ступенем дефектності. Наявність у 3% розчині NaCl $2,5 \times 10^{-3}$ % KMnO₄ провокує доокиснення поверхні АМС-електрода, отже, відбувається додаткова пасивація поверхні АМС у присутності неорганічної кисневмісної солі (рис. 1).

Методом циклічної вольтамперометрії визначено основні характеристики йонізації АМС Co_{75,5}Fe_{4,6}Si_{6,0}B_{16,7} в 3% NaCl (рис. 2, табл. 1). Зі збільшенням кількості циклів сканування зовнішнього потенціалу в діапазоні -1300...-200 мВ поверхня активується внаслідок чого потенціал корозії зміщується в катодний бік і струми корозії набувають значення $5,5 \times 10^{-6}$ А/см², тобто зростають на $2,1 \times 10^{-6}$ А/см². З таблиці 1 видно, що на катодній гілці ВА-кривої зі збільшенням кількості циклів сканування потенціалу в межах зміни потенціалу на 400 мВ струми змінюються від $3,5 \times 10^{-5}$ до $1,5 \times 10^{-5}$ А/см². Ділянка пасивності анодного процесу ΔE зменшується від 252 до 130 мВ, а струми знижуються від $8,5 \times 10^{-5}$ до $2,0 \times 10^{-5}$ А/см². Додатки $2,5 \times 10^{-3}$ % KMnO₄ до розчину NaCl сприяють помітній пасивації електрода: E_{кор.} зміщується в анодний бік та i_{кор.} набувають значень порядку 10⁻⁶ А/см². У більш від'ємній області потенціалів відбувається відновлення окиснених продуктів, тобто захист поверхні АМС-електрода відновленими продуктами, ймовірно за реакціями:



Таблиця 1

Електрохімічні параметри розчинення АМС у 3% водному розчині NaCl

Table 1

Electrochemical parameters of the dissolution AMA in 3% aqua solution NaCl

Розчин	Цикл	-E _{кор.} , мВ	i _{кор.} , ×10 ⁶ А/см ²	ΔE ^c _{pass.} , В	i ^c _{pass.} , ×10 ⁵ А/см ²	ΔE ^a _{pass.} , мВ	i ^a _{pass.} , ×10 ⁻⁵ А/см ²
3% NaCl	1	810	3,6	200	3,5	252	8,5
	2	880	4,5	100	2,0	245	9,0
	3	940	5,5	600	1,5	130	2,0
3% NaCl + $2,5 \times 10^{-3}$ % KMnO ₄	1	650	0,09	385	40,0	120	20,0
	2	630	0,5	370	20,0	220	30,0
	3	610	0,2	350	10,0	230	40,0

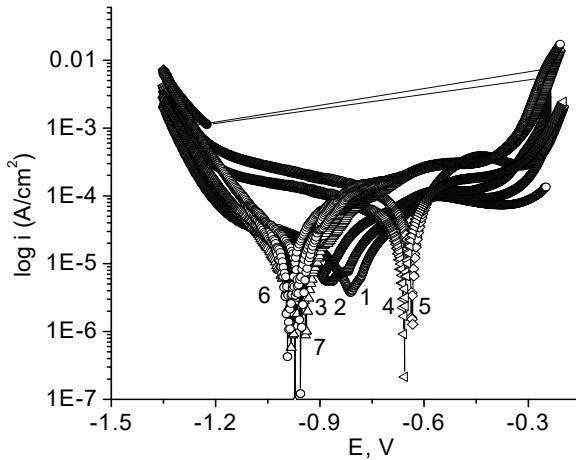
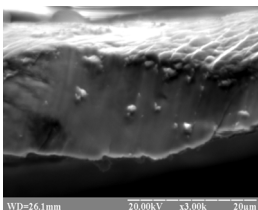


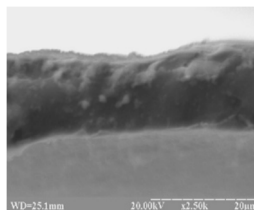
Рис. 2. Поляризаційні криві AMC $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,7}$ 1, 2, 3 – в 3 % розчині NaCl (1-3 цикли); 4, 5 – в 3 % водному розчині NaCl + $2,5 \times 10^{-3}$ % KMnO_4 ; 6, 7 – після 12 год витримування в 3 % розчині NaCl (1, 2 цикли).

Fig. 2. Polarization curves AMA $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,7}$: 1, 2, 3 – in 3 % aqua solution NaCl (1-3 cycles); 4, 5 – in 3 % aqua solution NaCl + $2,5 \times 10^{-3}$ % KMnO_4 ; 6, 7 – after 12 h immersion in 3 % aqua solution NaCl (1, 2 cycles).

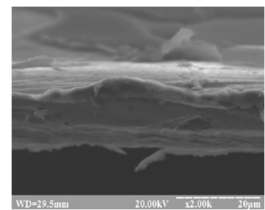
Методом електронної скануючої мікроскопії досліджено морфологію та визначено товщину покриттів утворених під час сканування потенціалу в межах $-1300 \dots -200$ мВ в 3% водному розчині NaCl, а також у присутності додатка KMnO_4 . З рис. 3 видно, що у всіх випадках поверхня вкрита оксидними шарами. Однак пористість цих оксидів різна, тому вихід іонів у розчин при досліджуваних потенціалах змінюється. Крім того, змінюється склад поверхні та товщина плівок.



a



b



c

Рис. 3. SEM мікрофотографії оксидованої поверхні AMC $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,7}$ в 3 % NaCl при потенціалі -550 мВ (a), -290 мВ (b) та в 3 % NaCl + $2,5 \times 10^{-3}$ % KMnO_4 при -550 мВ (c).

Fig. 3. SEM micrographs of AMA $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,7}$ in 3 % NaCl at potential -550 mV (a), -290 mV (b) and in 3 % NaCl + $2,5 \times 10^{-3}$ % KMnO_4 at -550 mV (c).

Імпедансні характеристики переносу заряду на межі АМС / досліджуваний розчин визначено при потенціалах пасивації -550 та перепасивації -290 мВ, які визначені з вольтамперних кривих. На рис. 4 зображені Бодє-криві АМС $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,7}$, зняті в 3% розчині NaCl (криві 1, 3), після 12-годинного витримування сплаву в 3% розчині NaCl (криві 1', 3') та в 3% розчині $\text{NaCl} + 2,5 \times 10^{-3}$ % KMnO_4 (криві 2, 4) при потенціалах -290 та -550 мВ, відповідно. На підставі одержаних результатів підібрана модельна еквівалентна схема для системи АМС / 3% розчин NaCl , за допомогою комп'ютерного забезпечення приладу Autolab® (похибка $3,2 \times 10^{-2}$ %). Схема містить опір розчину R_s , опір переносу заряду R_{ct} та ємність ПЕШ (C_{dl}) на межі АМС / 3% розчин NaCl (рис. 5, а). АМС поляризовані при потенціалах -290 мВ мають низький опір у процесі переносу заряду на межі АМС / 3% розчин NaCl . Після 12-годинного витримування АМС-електродів у 3% розчині NaCl опір не змінюється (рис. 4, а, криві 1 та 1') і електрод є стійким у діапазоні частот $\sim 10^3$ Гц, що відображається на зміні значень фазового кута φ . Опір АМС-електрода в робочому розчині з додатками KMnO_4 набуває ще нижчих значень $R_{ct} = 11,2$ Ом/см², відповідно зростає на порядок ємність ПЕШ та становить $9,93 \times 10^{-5}$ Ф/см².

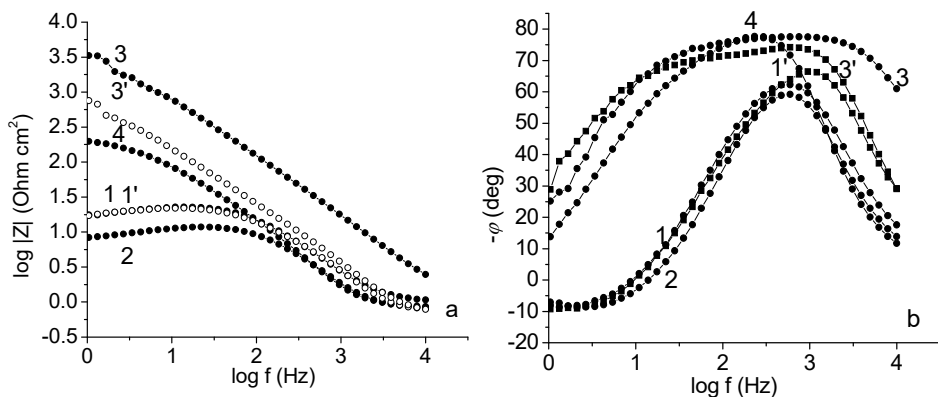


Рис. 4. Бодє-криві $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,7}$ зняті в 3% розчині NaCl (криві 1, 3), після 12-годинного витримування в 3% розчині NaCl (криві 1', 3') та в 3% розчині $\text{NaCl} + 2,5 \times 10^{-3}$ % KMnO_4 (криві 2, 4) при потенціалах -290 мВ (1, 1', 2) та -550 мВ (3, 3', 4).

Fig. 4. Bode curves of $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,7}$ fixed in 3% aqua solution NaCl (curves 1, 3), after 12 h immersion in 3% aqua solution NaCl (curves 1', 3') and in 3% aqua solution $\text{NaCl} + 2,5 \times 10^{-3}$ % KMnO_4 (curves 2, 4) at potentials -290 mV (1, 1', 2) and -550 mV (3, 3', 4).

Отже, поляризація електрода $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,7}$ при потенціалі перепасивації -290 мВ не сприяє утворенню стійких захисних шарів на межі електрод / розчин, а навпаки, електрод активується, що видно з результатів табл. 2.

Поляризація АМС-електродів до та після 12-годинної корозії, а також у присутності $2,5 \times 10^{-3}$ % KMnO_4 при $E = -550$ мВ сприяє формуванню пасивуючих плівок з високим ступенем розвинутості. Враховуючи експериментальні дані, підібрано

еквівалентну схему, яка моделює два процеси: формування ПЕШ на межі АМС / розчин та електрохімічну реакцію на межі пасивуючий шар / розчин.

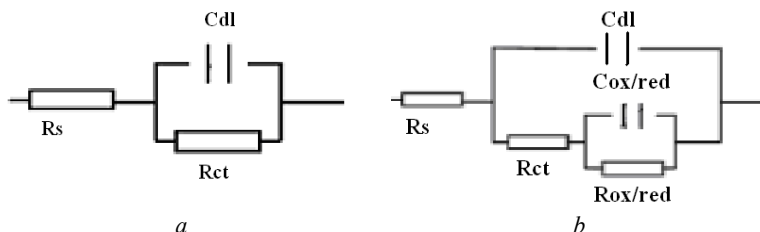


Рис. 5. Еквівалентні схеми, що відповідають кривим на рис. 4: схема *a* – криві 1, 1', 2; схема *b* – криві 3, 3', 4.

Fig. 5. Equivalent circuit for plots in figure 4: circuit *a* – curves 1, 1', 2; circuit *b* – curves 3, 3', 4.

Таблиця 2

Імпедансні характеристики системи АМС $\text{Co}_{0.75.5}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{16.7}$ / 3 % розчин NaCl при потенціалі поляризації -290 мВ (схема *a*)

Table 2

Impedance data obtained for system AMA $\text{Co}_{0.75.5}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{16.7}$ / 3% aqua solution NaCl at the polarization potential -290 mV (circuit *a*)

АМС $\text{Co}_{0.75.5}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{16.7}$	R_s , Ом	R_{ct} , Ом	$C_{dl} \times 10^{-5}$, Ф/см ²	n	R_f	Похибка, %	d_{CoO} , нм
до корозії	1,02	17,3	6,725	0,987	3,36	$3,50 \times 10^{-3}$	17,0
Після 12 год,	0,61	17,6	5,663	0,951	2,83	$6,75 \times 10^{-3}$	20,2
NaCl+KMnO ₄	0,79	11,2	9,937	0,969	4,97	$7,12 \times 10^{-3}$	11,5

R_s – опір розчину; R_{ct} – опір переносу заряду; C_{dl} – ємність подвійного захисного шару; n – показник ступеня, який визначає характер частотної залежності.

Процеси переносу заряду на межі утворений пасивуючий шар / 3% розчин NaCl (рис. 5, *b*) описуються елементами $C_{ox/red}$ та $R_{ox/red}$, а АМС (самочинностворений пасивуючий шар) / 3% розчин NaCl – C_{dl} та R_{ct} . З результатів табл. 3 видно, що межа між АМС-електродом (самочинностворений пасивуючий шар) та 3% розчином NaCl характеризується високими значеннями опору переносу заряду та малими значеннями ємності ПЕШ. 12-годинна корозія в 3% розчині NaCl змінює електричні параметри модельованих меж і приводить до утворення пористих поверхневих покривів з $R_f = 2,183$. Додатки калій перманганату до розчину електроліту доокиснюють поверхню АМС-електрода й утворюють пористі оксиди, у цьому випадку зменшується значення R_{ct} на межі АМС (самочинностворений пасивуючий шар) / 3% розчин NaCl до 141 Ом, відповідно значення C_{dl} є найвищим і становить $6,444 \times 10^{-5}$ Ф/см², що пов'язано з природою створеного під час поляризації при -550 мВ пасивуючого шару. Оскільки в склад покриттів, що формуються в процесі поляризації АМС-електрода, входять не тільки сполуки основного металу АМС-електрода, а й сполуки легуючих елементів та Мангану, то треба враховувати їхню

стійкість у корозійно активному середовищі і вплив на захисні властивості покриттів [4–6]. Як підтверджує вид імпедансних спектрів, пасивуючі структури, сформовані на легованих сплавах, найбільше змінюються в електроліті. Згідно з даними табл. 3, у хлоридних середовищах поверхневі шари, що містять сполуки марганцю, є нещільними та мають розвинутий рельєф [7–10], розраховане значення розвинутої поверхні становить 52,44. Однак, вище описані вольтамперметричні параметри розчинення, свідчать про те, що добавки KMnO_4 поліпшують антикорозійні характеристики АМС-електрода, а низькі імпедансні характеристики пов'язані з багатозаровою структурою поверхневих сполук. Ці пасивуючі покриття складаються з тонкого та компактного внутрішнього шару, більш пористого зовнішнього шару (рис. 3,с). Тому така зміна імпедансних характеристик, очевидно, пов'язана з природою та товщиною (d) пасивуючих шарів. За результатами імпедансних досліджень розраховано товщину межі перенесення заряду d за рівнянням $C_{dl} = \epsilon\epsilon_0(S/d)$, де $S = 1 \text{ см}^2$, $\epsilon = 12,9$ (діелектрична проникність оксиду кобальту (II) [11–14]), $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-14} \text{ Ф/см}$ (вакуумна діелектрична константа), результати яких наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Імпедансні характеристики системи АМС $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,7}$ / 3 % розчин NaCl при потенціалі поляризації –550 мВ (схема б)

Table 3

Impedance data obtained for system AMA $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,7}$ / 3% aqua solution NaCl at the polarization potential –550 mV (circuit b)

АМС	До корозії	Після 12 год	NaCl+KMnO ₄
R_s , Ом	0,750	0,677	0,847
R_{ct} , Ом	1593	786	141
$C_{dl} \times 10^5$, Ф/см ²	0,259	0,842	6,444
n_1	0,910	0,738	0,836
R_f^1	0,1294	0,374	3,115
d_{dl} , нм	4,41	1,36	17,7
$R_{ox/red}$, Ом	744	28	64
$C_{ox/red} \times 10^5$, Ф/см ²	0,669	4,370	104,9
n_2	0,892	0,998	0,999
R_f^2	0,231	2,183	52,44
d_{CoO} , нм	1,71	26,1	109,0
Похибка, %	$8,50 \times 10^{-2}$	$2,25 \times 10^{-4}$	$3,20 \times 10^{-2}$

R_f – розвинутість поверхні на утворених межах.

Висновки

Методами петенціометрії та циклічної вольтамперометрії досліджено корозійні процеси на межі АМС-електрод / 3% водний розчин NaCl. З'ясовано, що добавки $2,5 \times 10^{-3}$ % KMnO_4 до розчину NaCl сприяють помітній пасивації електрода, про що свідчить зміщення $E_{кор.}$ в анодний бік та $i_{кор.}$ набувають значень порядку 10^{-6} А/см^2 .

Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії досліджено поверхневі захисні шари на АМС-електроді, утворені в процесі поляризації при потенціалах –290 та –550 мВ у 3 % водному розчині NaCl до і після попереднього 12-годинного

втримування зразка у цьому середовищі, а також в 3% розчині NaCl з додатком $2,5 \times 10^{-3}$ % KMnO_4 . На підставі одержаних результатів підібрані модельні еквівалентні електричні схеми для системи АМС (самочинностворений пасивуючий шар) / 3% розчин NaCl. Підтверджено, що при потенціалі -550 мВ еквівалентна схема охоплює опір окисно-відновної реакції та ємність пасивуючого шару. Низькі імпедансні параметри за умови корозійного захисту пов'язані з багатошаровою структурою поверхневого шару, який складається з тонкого і компактного внутрішнього шару та більш пористого зовнішнього шару, що підтверджено результатами скануючої електронної мікроскопії.

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: 1290588).

ЛІТЕРАТУРА

1. *Lopachak M.M., Boichyshyn L.M., Reshetnyak O.V.* Kinetics of Nanostructuring and Physicochemical Properties of Amorphous Alloys of the Co–Si–B System. *Nanoobjects and Nanostructuring*. Vol. I. 2022. P. 97–114.
2. *Lopachak M. M., Boichyshyn L. M., Nosenko V. K., Kotur B. Ya.* Crystallization kinetics of the $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ amorphous alloy. *Chem. Met. Alloys*. 2021. Vol. 14(1–2). С. 1–6. <https://doi.org/10.30970/cma14.0410>.
3. *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. XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS'20): Book of Abstracts, Lviv, Ukraine, 17–19 June 2020. – Lviv, 2020. – P. 15.
4. *Lopachak M.M., Boichyshyn L.M., Reshetnyak O.V.* Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Thin Films with Insulating and Anticorrosion Properties on Cobalt-Based Amorphous Alloys. *Mater. XIX International Freik's Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XIX)* (October 9–14, 2023, Ivano-Frankivsk). - Ivano-Frankivsk. – P. 90.
5. *Lopachak M.M., Boichyshyn L.M., Karolus M., Pandiak N.L., Nosenko V.K.* Iron and Chromium influence on crystallization kinetics of Cobalt-based amorphous alloys. *Abstract Book of Intern. research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2023)* (16–19 August 2023, Bukovel). – Kyiv. – P. 429.
6. *Massaneiro J., Valério T.L., Pellosi D.S., Gonçalves da Silva B. J., Vidotti M.* Electrocatalytic oxidation of glycerol performed by nickel/cobalt alloys: Adding value to a common subproduct of chemical industry. *Electrochim. Acta*. 2024. Vol. 506(1). P. 145013. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.145013>.
7. *Jeon J., Jang K.-B., Yeo S., Jeon K. R., Han H., Choi H., Mhin S.* Enhanced oxygen evolution reaction using carbon-encapsulated Co–Fe–Al alloy. *J. Alloys Compd.* 2024. Vol. 1005(15). P. 175969. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175969>.
8. *Al Jabbari Y. S., Dimitriadis K., Sufyan A., Zinelis S.* Microstructural and mechanical characterization of six Co–Cr alloys made by conventional casting and selective laser

- melting. *J. Prosthet. Dent.* 2024. Vol. 132(3). P. 646.e1–646.e10. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2024.06.015>.
9. *Shang R., Teng J., Xie C.* Static recrystallization behavior of biomedical Co-29Cr-6Mo-0.16N alloy with negative stacking fault energy. *Mater. Charact.* 2024. Vol. 214. P. 114092. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2024.114092>.
 10. *Saha S., Grandhi M., Kiran K.U.V., Liu Z., Roy S.* Investigating the effect of select alloying elements in additively manufactured Co–Cr alloy for dental prosthetics. *J. Mater. Process. Technol.* 2024. Vol. 329. P. 118434. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2024.118434>.
 11. *Ma H., Mu Ch., Yang M., Mao F., He A.* Effect of structural heterogeneity on stable pit growth of Co-based metallic glasses. *Corros. Sci.* 2024. Vol. 232(15). P. 112032. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.112032>.
 12. *Ren J., Li Ya., Liang X., Kato H., Zhang W.* Role of Fe substitution for Co on thermal stability and glass-forming ability of soft magnetic Co–Fe–B–P–C metallic glasses. *Intermetallics.* 2022. Vol. 147. P. 107598. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2022.107598>.
 13. *Jia Sh., Jiang Yu., Chen Sh., Han X.* Enhancing glass forming ability and magnetic properties of Co–Fe–Si–B metallic glasses by similar element substitution: Experimental and theoretical investigations. *Comput. Mater. Sci.* 2022. Vol. 213. P. 111639. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111639>.
 14. *Rao K. V., Smakula A.* Dielectric Properties of Cobalt Oxide, Nickel Oxide, and Their Mixed Crystals. *J. Appl. Phys.* 1965. Vol. 36. P. 2031–2038. <https://doi.org/10.1063/1.1714397>.

SUMMARY

*Lidiya BOICHYSHYN, Mariya LOPACHAK, Bogdan KOTUR,
Oksana HERTSYK, Tetyana BODNAR*

INVESTIGATION OF THE INTERFACE BETWEEN THE AMORPHOUS ELECTRODE $\text{Co}_{75.5}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{16.7}$ / AQUA SOLUTION NaCl BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya St., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: lidiya.boichyshyn@lnu.edu.ua*

Amorphous metal alloys (AMA) based on cobalt are promising materials with near-zero magnetostriction. In recent years, AMA have been used as sensors and biomaterials for the internal transport of drugs, mainly for oncological diseases. Therefore, it is necessary to investigate in detail the processes of their dissolution and passivation in aggressive environments, in particular, in a 3% aqueous solution of NaCl, in which the solubility of oxygen is the greatest.

It is necessary to build up a homogeneous oxide-hydroxide film on AMC, which would be a substrate for organic immobilizers of medical preparations. In aggressive environments, these alloys are subject to corrosion due to loose and defective protective layers formed on their surface. The purpose of the work was to study the phase separation boundary of amorphous electrode $\text{Co}_{75.5}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{16.7}$ /NaCl aqueous solution by electrochemical impedance spectroscopy and determine the thickness of oxide/hydroxide layers.

By the potentiometric and cyclic voltametry methods the corrosive processes of the amorphous metallic alloys $\text{Co}_{75.5}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{16.7}$ / 3% aqua solution NaCl interface has been investigated. It is shown that contribute appreciable passivation and 2.5×10^{-3} % KMnO_4 addition to the 3% aqua solution NaCl promote the significant passivation of electrode what is marked by E_{corr} . shift to anodic side and i_{corr} . shows the about 10^{-7} A/cm² value. The surface protective layers on AMA-electrode, formed during polarization processes at –290 and –550 mV potentials in 3% aqua solution NaCl before and after 12 hours preimmersion in this solution as well as in this solution with 2.5×10^{-3} % KMnO_4 addition were studied by means of electrochemical impedance spectroscopy method. The model equivalent electric circuits for AMA (passivity layer) / 3% aqua solution NaCl system were fitted. It is shown, that at –550 mV potential the equivalent electric circuits consist of the ox/red reaction

resistance and oxide layer capacitance. The low impedance parameters at corrosive protection condition relating with multiplayer surface structure, which consists thin and compact inside layer and more porous outside one, are confirmed by SEM results.

Keywords: amorphous metallic alloys, corrosion, electrochemical impedance spectroscopy.

Стаття надійшла: 15.08.2024.

Після доопрацювання: 14.09.2024.

Прийнята до друку: 04.10.2024.