

УДК 544:138

## ВПЛИВ ІТРІО ТА ДИСПРОЗІО НА КОРОЗІЙНУ ТРИВКІСТЬ АМОРФНИХ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ

Л. Бойчишин, М. Ковбуз, Б. Котур, М. Осміловська-Крамар

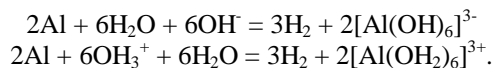
*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

За даними хронопотенціометрії та вольтамперометрії з'ясовано, що аморфні металеві сплави на основі алюмінію мають високу антикорозійну тривкість у сильнолужних розчинах. Сплави  $Al_{87}Ni_8Dy_5$ ,  $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$ , найстійкіші у 4,0–5,0 М водних розчинах КОН. У лужних середовищах утворюються алюмогідроксиди калію, які, відповідно, формують пасивувальні плівки  $Al(OH)_3$ . Поляризація досліджуваних сплавів, імовірно, приводить до виділення газоподібного водню з розчинів КОН.

У слабкокислому 0,05 М водному розчині HCl аморфні сплави на основі алюмінію є корозійностійкими, за вищих концентрацій водних розчинів HCl – стають крихкими.

*Ключові слова:* алюмінієві аморфні сплави, корозія, оксиди Al, Y та Dy, водний розчин лугу.

Властивості аморфних металевих сплавів (АМС) визначені природою основного металу, а також композицією легувальних додатків [1–3]. Змінюючи елементний склад АМС, можна розширювати галузі їхнього застосування. Аморфні сплави на основі алюмінію використовують як антикорозійні покриття та конструкційні матеріали. АМС є корозійностійкими в середовищах, рН яких близький до нейтрального, однак електроди на основі Al розчиняються у сильнолужних та кислих водних розчинах, внаслідок чого виділяється водень [4]:



АМС на основі алюмінію, леговані перехідним та рідкісноземельним металом, виявляють каталітичну дію в різних окиснювально-відновлювальних процесах, зберігаючи високу опірність до корозії.

Відомо, що висока корозійна тривкість у різних середовищах виникає завдяки тому, що метал переходить у пасивний стан. Це ж саме стосується й аморфних сплавів [2]. Загалом корозійна тривкість майже всіх металевих матеріалів залежить від їхнього хімічного складу, морфології поверхневої захисної плівки, а також кінетики її утворення. Якщо для сплаву характерне швидке утворення стабільної пасивувальної плівки з високим вмістом оксидів, то корозійна тривкість залежатиме від однорідності цієї плівки. Гомогенна структура поверхні аморфних сплавів сприяє формуванню суцільної бездефектної захисної плівки, чим зумовлює високий хімічний опір [3].

Одним із чинників, який сприяє пасивації аморфних сплавів, є анодна поляризація, тобто окиснення поверхні сплаву в електроліті постійним електричним струмом. Якби відбувалася тільки анодна реакція, то у водному розчині в приелектродному шарі концентрувалися б позитивні йони, а в сплаві – електрони, унаслідок чого корозія мала б миттєво припинитись. Для продовження реакції корозії необхідна нейтралізація йонів сплаву у водному розчині й електронів у металі, тобто потрібно, щоб підтримувалась електрична нейтральність як у водному розчині, так і в сплаві. Реакція, під час якої відбувається продовження корозії внаслідок нейтралізації розчинених іонів металу і виходу електронів зі сплаву, є катодною реакцією корозії [4].

Коли позитивний і негативний струми зрівноважують один одного, потенціал корозії помітно зсувається в анодний бік, що свідчить про пасивацію аморфного сплаву.

Рідкісноземельні метали (РЗМ) найчастіше виявляють ступінь окиснення +3, тому для них найбільш характерними є оксиди  $R_2O_3$  – тверді, міцні й тугоплавкі сполуки. Будучи основними оксидами, вони для більшості елементів спроможні з'єднуватися з водою й утворювати основи –  $R(OH)_3$  [1]. Гідроксиди РЗМ малорозчинні у воді й виявляють добру адгезію до поверхні АМС, утворюючи захисні антикорозійні плівки.

Хімічну активність аморфних металевих сплавів досліджували на електродах з аморфної стрічки шириною 2 мм, товщиною 30 мкм такого складу, ат. %:  $Al_{87}Ni_8Y_5$ ,  $Al_{87}Ni_8Dy_5$ ,  $Al_{87}Ni_8Dy_1Y_4$ , отриманої швидким гартуванням розплаву на поверхні мідного барабана, що обертається з високою швидкістю (40 м/с) [5]. Електроліт – водний розчин КОН концентрацією 0,5–5,0 М та 0,05 М водний розчин НСІ.

Для оцінки самочинної взаємодії поверхні сплавів з електролітом застосовували хронопотенціометрію – часову зміну вільного потенціалу  $E$  електрода в розчині електроліту без зовнішнього електричного поля.

Вольтамперометричні дослідження проводили в термостатованій комірці за температури  $293 \pm 0,5$  К за допомогою приладу Potentiostat type EP 20 А в електрохімічному елементі АМС-електрод, водний розчин КОН або НСІ //Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl<sub>нас.</sub> Робочий електрод – пластинка з досліджуваного аморфного матеріалу площею 0,15 см<sup>2</sup> [5]. Поляризаційні криві знімалися зі швидкістю розгортки потенціалу 50 мВ/с.

Експериментально досліджено самочинне встановлення потенціалу АМС-електродів  $Al_{87}Ni_8Y_5$ ,  $Al_{87}Ni_8Dy_5$ ,  $Al_{87}Ni_8Dy_1Y_4$  у лужних розчинах КОН (табл. 1). Початкове значення потенціалу АМС-електрода зсувається в катодний бік зі збільшенням концентрації КОН. Однак уже після 400 с контакту сплавів з розчинами КОН, значення потенціалів зближаються і коливаються від -0,75 до -0,79 В. Тобто протягом певного часу вільні потенціали набувають стабільних значень і у випадку всіх трьох АМС електродів вони є практично однаковими.

Отже, наявність у АМС диспрозію чи ітрію стабілізує їхню корозійну тривкість у сильнолужних середовищах, причому природа легувальних домішок майже не впливає на кінцевий потенціал (після 400 с) АМС-електродів, значення якого є в межах від -0,75 до -0,79 В.

Таблиця 1

Результати хронопотенціометричного дослідження АМС у водних розчинах КОН при 293 К

C <sub>КОН</sub> , моль/л	Al <sub>87</sub> Ni <sub>8</sub> Y <sub>5</sub>			Al <sub>87</sub> Ni <sub>8</sub> Dy <sub>5</sub>			Al <sub>87</sub> Ni <sub>8</sub> Y <sub>4</sub> Dy <sub>1</sub>		
	E <sub>0</sub> , В	E <sub>400</sub> , В	E <sub>min</sub> , В	E <sub>0</sub> , В	E <sub>400</sub> , В	E <sub>min</sub> , В	E <sub>0</sub> , В	E <sub>400</sub> , В	E <sub>min</sub> , В
0,5	-0,68	-0,75	-0,89	-0,64	-0,76	-0,87	-0,77	-0,76	-0,88
1,0	-0,94	-0,76	–	-0,89	-0,77	-0,96	-0,91	-0,78	-0,94
1,5	-0,97	-0,77	–	-0,89	-0,77	-0,96	-0,90	-0,78	-0,94
2,0	-0,87	-0,76	–	-0,89	-0,78	–	-0,92	-0,77	–
3,0	-0,91	-0,76	–	-0,99	-0,77	–	-0,93	-0,79	–
4,0	-0,95	-0,78	-0,96	-0,90	-0,79	-0,96	-0,96	-0,78	–
5,0	-1,01	-0,77	–	-0,85	-0,77	–	-0,93	-0,77	–

Примітка: E<sub>0</sub> – значення потенціалу, що встановлюється в початковий момент контакту електрода з розчином, E<sub>400</sub> – значення потенціалу, що встановлюється через 400 с, E<sub>min</sub> – значення потенціалу, що встановлюється внаслідок розчинення самочинно утворених оксидів на вихідних зразках.

На рис. 1 показано потенціометричні криві, зняті в розчині 0,05 М НСІ. Як бачимо, вільний потенціал АМС-електрода Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Y<sub>5</sub> зсувається в катодний бік, однак уже за 300 с контакту АМС з агресивним середовищем стабілізується і становить -0,2 В. Заміна Y на Dy у такому сплаві приводить до зсуву потенціалу поверхні в анодний бік. Стабілізація потенціалу простежується тільки через 450 с контакту АМС-електрода з розчином НСІ, що може бути результатом формування щільних пасивувальних плівок на поверхні АМС Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Dy<sub>5</sub>. Одночасна наявність Y та Dy приводить до підвищення окисно відновлювальної активності поверхні АМС в початковий момент контакту з розчином НСІ, а через 300 с вільні потенціали також стабілізуються і значення E<sub>400</sub> уже становлять як і на АМС Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Y<sub>5</sub> – -0,2 В. Вибрана концентрація НСІ (0,05 М) є оптимальною, бо у концентрованіших розчинах АМС-електроди стають крихкими, що може бути наслідком активного розчинення водню в електродному матеріалі [6].

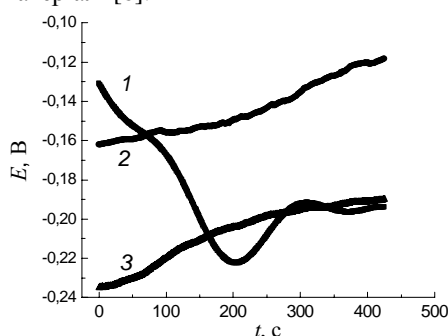


Рис. 1. Часова зміна вільного потенціалу АМС-електродів Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Y<sub>5</sub> (1), Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Dy<sub>5</sub> (2), Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Y<sub>4</sub>Dy<sub>1</sub> (3) у 0,05 М водному розчині НСІ.

Вольтамперометрично досліджено електрохімічне перетворення АМС-електродів під час десятиразової односторонньої поляризації від -1,7 до +1,0 В. У водних розчинах КОН різної концентрації (рис. 2) тривалість анодної поляризації становила 540 с.

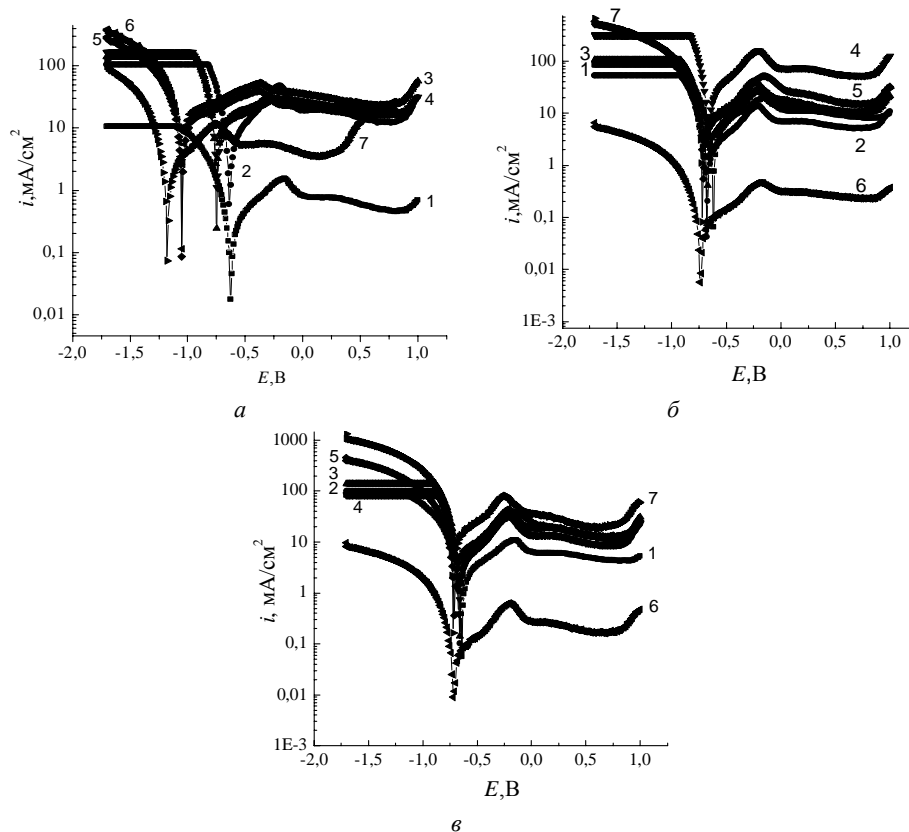


Рис. 2. Поляризаційні криві (1 цикл) сплавів  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  (а),  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_5$  (б),  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$  (в) у водних розчинах КОН різної концентрації, М: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 2,0; 5 – 3,0; 6 – 4,0; 7 – 5,0,  $T = 293$  К.

Аморфні металеві сплави на основі алюмінію, леговані нікелем, ітрієм та диспрозієм, в умовах поляризації є стійкими до корозії в лужних середовищах. Найактивнішим з трьох досліджуваних сплавів є  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ . Однак цей же сплав у 0,5 М розчині КОН (найнижча концентрація) корозійно найстійкіший, проте найактивніший у 5,0 М розчині. Заміна ітрію на диспрозій або одночасна наявність ітрію і диспрозійу у сплаві зумовлює стабільність корозійних властивостей у межах концентрацій від 1,0 до 5,0 М. Зокрема, за найвищої концентрації КОН значення потенціалів корозії всіх трьох сплавів є в межах від -0,75 до -0,78 В (див. рис. 2).

Звернемо увагу на значення густин струмів, які пропорційні до концентрацій іонів на межі АМС-електрод / розчин КОН і досягають найбільшого значення у випадку  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  вже при  $C_{\text{KOH}} = 1,0$  М (рис. 3). Подальше підвищення концентрації лугу зумовлює зменшення кількості потенціалвизначальних іонів у розчині. У випадку сплавів, легованих диспрозієм або ітрієм, найбільший вихід іонів металів простежується при  $C_{\text{KOH}} = (2,0-3,0)$  М. Десятиразове одностороннє сканування

потенціалу зумовлює зміщення захисних поверхневих плівок, унаслідок чого знижуються струми корозії  $i_{\text{кор}}$  (див. рис. 3,а), а потенціали корозії  $E_{\text{кор}}$  (див. рис. 3, б) зсуваються у катодний бік на  $\sim 0,05$  В, за винятком АМС без додатків Ду, у якого різниця потенціалів у 5,0 М розчині КОН становить  $\sim 0,4$  В (див. рис. 3).

На підставі аналізу діаграм Пурбе [7] визначено, що корозія кристалічного Al відбувається за потенціалів від  $-0,09$  до  $+0,17$  В. У сильнолужних середовищах утворюються алюмогідроксиди калію, які в разі подальшої розгортки потенціалу утворюють пасивуючі плівки  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (табл. 2, реакція 1, 2). Однак, у складнолегованому АМС потенціали окиснення алюмінію зсуваються в анодний бік, що й зумовлює їхню високу корозійну стійкість.

Таблиця 2

Електрохімічні характеристики окиснення Al в лужних розчинах					
Реакція	Рівняння реакції	$E_{\text{теор.}}$ , В [7]	$E_1^*$ , В	$E_2^*$ , В	$E_3^*$ , В
1	$2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{KOH} = 2\text{KAl}(\text{OH})_4 + 3\text{H}_2$	$-0,09 \dots +0,17$	0,31	0,31	0,26
2	$\text{KAl}(\text{OH})_4 = \text{KOH} + \text{Al}(\text{OH})_3$ (2)	$0,89 \div 0,97$	0,98	1,01	0,98

Примітка\* – експериментальні значення потенціалів визначені з вольтамперних кривих.

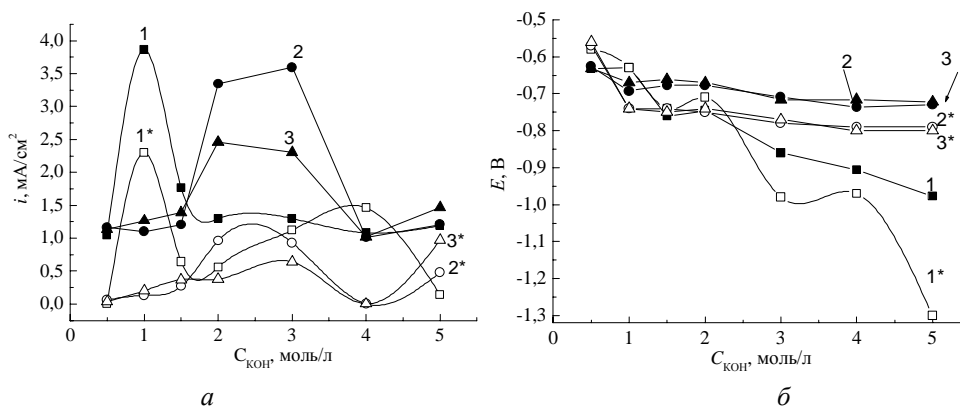


Рис. 3. Залежність густини струму (а) та потенціалу корозії (б) сплавів  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  (1, 1\*),  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_5$  (2, 2\*),  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$  (3, 3\*) від концентрації водних розчинів КОН; 1, 2, 3 (1 – цикл), 1\*, 2\*, 3\* (10 – цикл).

У катодній ділянці потенціалів від  $-1,7$  до  $-1,0$  В інтенсивно виділяється  $\text{H}_2$ . Отже, легування алюмінієвого аморфного сплаву  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_5$  або  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$  забезпечує створення на поверхні щільних захисних плівок, які не руйнуються в концентрованих 4,0–5,0 М розчинах КОН під час багаторазового одностороннього сканування потенціалу.

Результати оцінки корозійної тривкості АМС-електродів  $\text{Al-Ni-(Y,Du)}$ , отримані за хронопотенціометричними та вольтамперометричними методиками, узгоджуються, а саме – найстійкішим у водних розчинах КОН є електрод  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_5$ . Тому з урахуванням стійкості в сильнолужних середовищах такі леговані алюмінієві електроди можна використати як ефективні електроди електрокаталітичного виділення водню з водних розчинів КОН.

1. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфні металеві сплави /Под ред. Ц. Масумото // М.: Металлургия. 1987. Т. 1. С. 328.
2. Флорианович Г. М., Лазоренко-Маневич Р. М. Роль компонентів розчину в процесах активного розчинення металів // Ітоги науки і техніки. ВІНІТИ. Сер. корр. і захиста від корр. 1990. Т. 16. С. 3–54.
3. Dominguez-Crespo M. A., Torre-Huerta A. M., Brachetti-Sibaja B., Flores-Vela A. Electrochemical performance of Ni-RE (RE = rare earth) as electrode material for hydrogen evolution reaction in alkaline medium // *Corr. Sci.* 2011. Vol. 36. P. 135–151.
4. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия: 3-е изд., испр. М.: Высш. шк., изд. центр “Академия”. 2001. 743 с.
5. Герцик О. М., Ковбуз М. О., Єзерська О. А., Переверзева Т. Г. Модифікація поверхні магнітом'яких аморфних сплавів олігомерами з метою створення стійких антикорозійних покриттів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2011. Т. 47. № 3. С. 116–121.
6. Швачко В. І. Механічні аспекти оборотної водневої крихкості // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2000. Т. 36. № 4. С. 36–41.
7. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. First english edition. Oxford: Pergamon Press Ltd., 1966. P. 168–175.

## INFLUENCE OF YTTRIUM AND DYSPROSIUM ON CORROSION STABILITY OF THE AMORPHOUS ALUMINIUM ALLOYS

L. Boichyshyn, M. Kovbuz, B. Kotur, M. Osmilovska-Kramar

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodia Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine*

By chronopotentiometric and voltamperometric methods it had been determined that doped amorphous metallic alloys (AMA) based on aluminium have intense anticorrosion stability in high-concentrated alkaline solutions. Alloys  $Al_{87}Ni_8Dy_5$  and  $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$  showed the highest stability in 4,0–5,0 M KOH solutions. It was determined that in alkaline mediums forming potassium alumohydroxides which from their side forming protective  $Al(OH)_3$  layers.

In low-concentrated sour solutions aluminium amorphous alloys have sufficiently high corrosion stability. In sour mediums with concentration higher 0,05 M HCl AMA-electrodes become fragile.

*Key words:* aluminium amorphous alloys, corrosion, oxides of Al, Y and Dy, aqueous alkaline solutions.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014