

УДК 544.23:544.234: 544.234.2

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-(Gd, Y)-Ni В ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Х. Хрущик*, С. Івашко, М. Лопачак, Л. Бойчишин

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: hrystynahrushchychchemist@ukr.net*

Потенціометрично досліджено самочинне встановлення електродного потенціалу АМС-електродів, тобто без зовнішніх впливів, зокрема поляризації. З'ясовано, що введення нікелю та РЗМ стабілізує корозійну тривкість алюмінієвих сплавів у лужних середовищах, причому природа РЗМ практично не впливає на стабільне значення потенціалу АМС-електродів, величина якого коливається в межах від $-0,75$ до $-0,79$ В. Вольтамперометрично досліджено електрохімічне перетворення АМС-електродів у середовищах різної концентрації розчину КОН від $0,5$ до 5 М за їх поляризації в межах потенціалів від $-1,7$ до $+1,0$ В. Показано, що легування ітрієм знижує пасивність поверхні сплаву, особливо у 5 М КОН, а заміна ітрію на гадоліній (сумісна присутність ітрію і гадолінію) стабілізує корозійні властивості у межах концентрацій від $1,0$ до $5,0$ М, зокрема потенціали корозії набувають стабільних значень і становлять $-0,75 \pm 0,05$ В. Десятиразова поляризація АМС-електродів у межах потенціалів від $-1,7$ до $+1,0$ В стабілізує поверхню, що впливає на незмінне значення потенціалів корозії для АМС $Al_{18}Ni_8Y_5$ та $Al_{18}Ni_8Gd_5$, які коливаються в межах похибки на $0,03$ В.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, корозійна тривкість, рідкісноземельні метали, алюміній.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.453>

1. Вступ

Особливості структури аморфних металевих сплавів (АМС) зумовлюють чимало унікальних властивостей, у тім числі аномально високу корозійну тривкість в агресивних середовищах, пов'язану зі структурою поверхні та будовою подвійного електричного шару на межі поділу фаз [1, 2].

Хімічні властивості, зокрема корозійна тривкість, залежать від хімічного складу матеріалу, тобто від природи базового металу, а також природи легуючих додатків аморфного сплаву.

Причому АМС належать до самозахисених сплавів, тобто можуть самопасивуватися як в атмосферних умовах, так і в агресивних середовищах.

Причинами, які обумовлюють таку високу корозійну стійкість, є хімічна однорідність сплаву, відсутність на його поверхні дефектів типу неметалічних включень, вакансій, дислокацій, а також висока хімічна активність аморфних сплавів, яка веде до швидкого утворення захисної плівки.

Пасивація металів в агресивних середовищах відбувається, головню, завдяки активному розчиненню металу у початковий період часу. Іонізація АМС передує формуванню пасивної плівки шляхом осадження. Корозійна стійкість АМС є наслідком високої швидкості утворення пасивної плівки. Загалом корозійна стійкість майже всіх металічних матеріалів залежить від складу, стабільності і бездефектності поверхневої плівки. Якщо для заданого металу характерне швидке утворення стабільної пасивуючої плівки з високим умістом корисних елементів, то корозійна тривкість залежатиме від однорідності цієї плівки. Стосовно цього гомогенна структура аморфних сплавів сприяє формуванню суцільної захисної плівки і, очевидно, є важливою умовою їх високої корозійної тривкості.

Аморфні сплави Al-рідкісноземельний метал (РЗМ) володіють високою корозійною стійкістю. Механізми покращення антикорозійних властивостей пов'язані з аморфною структурою [3, 4]. Легувальні добавки можуть збільшувати стійкість до локальної корозії завдяки утворенню пасивної плівки з кращими захисними характеристиками, що змінюють кінетику розчинення поверхні, а також зменшують здатність до утворення піттингів [5, 6]. Проте легувальні елементи, введені для поліпшення механічної міцності, не завжди сприяють підвищенню корозійної тривкості, через те, що часто нерівномірно розподілені по аморфній матриці. Крім того, тривкість сплавів у середовищах з різною кислотністю визначають зони включення інтерметалічних сполук різних форм, розмірів і складів [7]. Корозія алюмінію та його сплавів зумовлена оксидною плівкою, якою вони майже завжди покриті в корозійному середовищі. Випадки низької корозійної тривкості часто пов'язані із зарядом оксидної плівки, особливо зі ступенем її гідратації та пористості.

Висока корозійна тривкість, з одного боку, та хімічна активність в окисно-відновних процесах, – з іншого, дає можливість використовувати аморфні металеві сплави як каталізатори у гетерогенному каталізі [8].

Отже, важливою є оцінка впливу складу агресивного середовища на електрохімічні характеристики їх оксидних поверхневих плівок. Дослідження хімічної активності аморфних металевих сплавів типу Al-Ni з різними добавками визначає доцільність їх експлуатації в різних областях техніки і є актуальною як науковою, так і прикладною проблемою, тому є потреба в електрохімічному дослідженні окисно-гідроксидних плівок на поверхні аморфних сплавів зі змінним складом легуючих елементів, таких як Ітрій та Гадоліній, у 0,5–5,0 М водних розчинах КОН.

2. Матеріали та методика дослідження

Аморфні сплави на основі Al такого складу: $Al_{87}Ni_8Y_5$, $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$, $Al_{87}Ni_8Gd_5$, виготовлені методом швидкого гартування розплаву на обертовому мідному барабані (10^6 K/c) у вигляді стрічки товщиною 30 мкм і шириною 20 мм, передані для дослідження з Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, м. Київ.

Потенціометрично досліджено АМС $Al_{87}Ni_8PZM_5$ в лужних розчинах КОН різної концентрації від 0,5 до 5 моль/л. Методом потенціометрії можна простежити самочинне встановлення стабільного значення електродного потенціалу АМС-електродів.

Методом вольтамперометрії досліджено електрохімічне перетворення АМС-електродів у процесі їх поляризації від $-1,7$ до $+1,0$ В, робочий електрод–пластинка досліджуваного аморфного матеріалу площею $0,15$ см². Вольтамперометричні вимірювання проводили у термостатованій комірці за температури $293 \pm 0,5$ К за допомогою приладу Jaisle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R з частотою фіксування 2 точки/с. Електрод порівняння – каломелевий, а допоміжний – платинова пластинка площею 2 см². Поляризаційні криві в системі АМС-електрод|водний розчин КОН $[\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}]_{\text{нас}}$ знято у водних розчинах КОН різної концентрації ($0,5$ – $5,0$ М) зі швидкістю розгортки потенціалу 50 мВ/с.

3. Результати досліджень та їх обговорення

У таблиці наведено результати потенціометричних досліджень усіх досліджуваних АМС-електродів $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ у розчинах КОН концентрацією $0,5$ та $1,0$ моль/л.

Аналізуючи одержані результати, можна резюмувати, що початкове значення потенціалу АМС-електрода зсувається у катодний бік із ростом концентрації КОН. Однак вже за 400 с потенціометричного дослідження для всіх сплавів (див. таблицю) десятикратне збільшення концентрації КОН від $0,5$ до $5,0$ моль/л викликає незначні зміни потенціалу. Тобто стабільні значення електродних потенціалів усіх АМС-електродів є практично однаковими.

Уведення нікелю та РЗМ стабілізує корозійну тривкість алюмінієвих сплавів у лужних середовищах, причому природа РЗМ майже не впливає на значення рівноважного потенціалу АМС-електродів, величина від $-0,75$ до $-0,79$ В.

Результати потенціометричного дослідження Al-Ni-PZM АМС у водних розчинах КОН різної концентрації

Results of potentiometric research AMAs in aqueous solutions KOH with different concentrations

С _{кон} , моль/л	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$		$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$		$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$	
	$-E_0$, В	$-E_{400}$, В	$-E_0$, В	$-E_{400}$, В	$-E_0$, В	$-E_{400}$, В
0,5	0,68	0,75	0,79	0,76	0,85	0,75
1,0	0,94	0,76	0,87	0,77	0,88	0,78
1,5	0,97	0,77	0,99	0,78	0,94	0,78
2,0	0,87	0,76	0,87	0,77	0,94	0,78
3,0	0,91	0,76	0,97	0,77	0,96	0,78
4,0	0,95	0,78	0,95	0,79	0,95	0,79
5,0	1,01	0,77	0,93	0,77	0,91	0,78

E_0 – значення потенціалу, яке визначають у початковий момент контакту електрода з розчином; E_{400} – значення потенціалу, яке визначають через 400 с.

Отже, введення у склад аморфного сплаву нікелю та РЗМ стабілізує корозійну тривкість у сильнолужних середовищах, причому природа РЗМ практично не впливає на значення стабільного значення потенціалу АМС-електродів, яке лежить у межах $-0,75 \dots -0,79$ В.

За результатами вольтамперометрії у потенціодинамічних умовах досліджень одержано відповідні поляризаційні криві, які були основою для вивчення особливостей електрохімічних процесів на поверхнях досліджуваних матеріалів у різних середовищах.

Проведено десятиразову поляризацію АМС-електрода в область додатних потенціалів. Час анодної поляризації становив 540 с. Поляризацію АМС-електродів проводили у водних розчинах КОН різної концентрації. Вольтамперометричні криві АМС-електродів наведено на рис. 1, 2 (1 та 10 цикли).

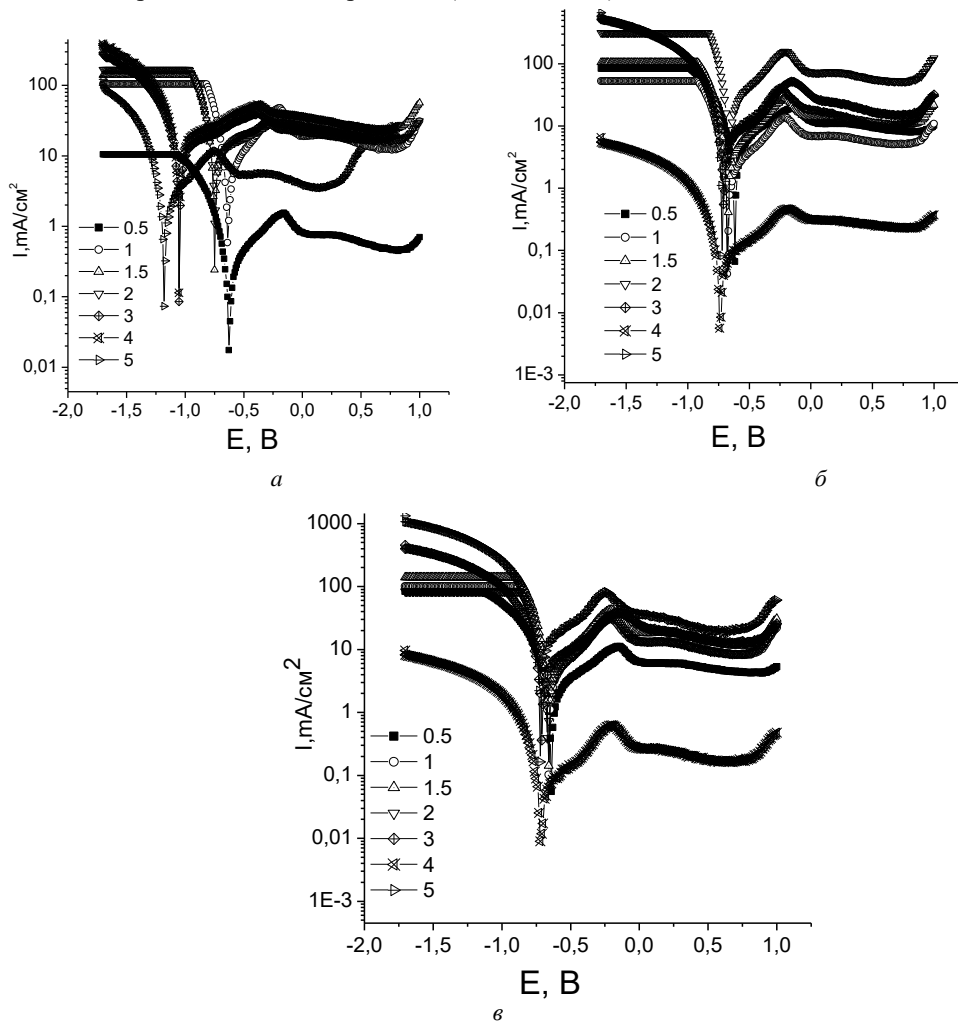


Рис. 1. Поляризаційні криві (1 цикл) сплавів $Al_{87}Ni_8Y_5$ (а), $Al_{87}Ni_8Gd_5$ (б), $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$ (в) у водних розчинах КОН різної концентрації

Fig. 1. Voltamper curves (1st cycle) of the amorphous alloys $Al_{87}Ni_8Y_5$ (a), $Al_{87}Ni_8Gd_5$ (b), $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$ (c) in KOH aqueous solutions with different concentrations

Аморфні металеві сплави на основі алюмінію, леговані нікелем та рідкісноземельними металами, є стійкими до корозії у лужних середовищах.

Зокрема, значення потенціалу корозії стабілізуються і становлять від $-0,75$ до $-0,78$ В. Варто звернути увагу на значення густин струму, які є пропорційними концентрації іонів розчинених компонентів електрода, на межі АМС-електрод/розчин КОН.

Збільшення кількості циклів (10 цикл) поляризації приводить не тільки до зсуву корозійних потенціалів у катодний бік, а й до суттєвого підвищення струмів корозії (рис. 2).

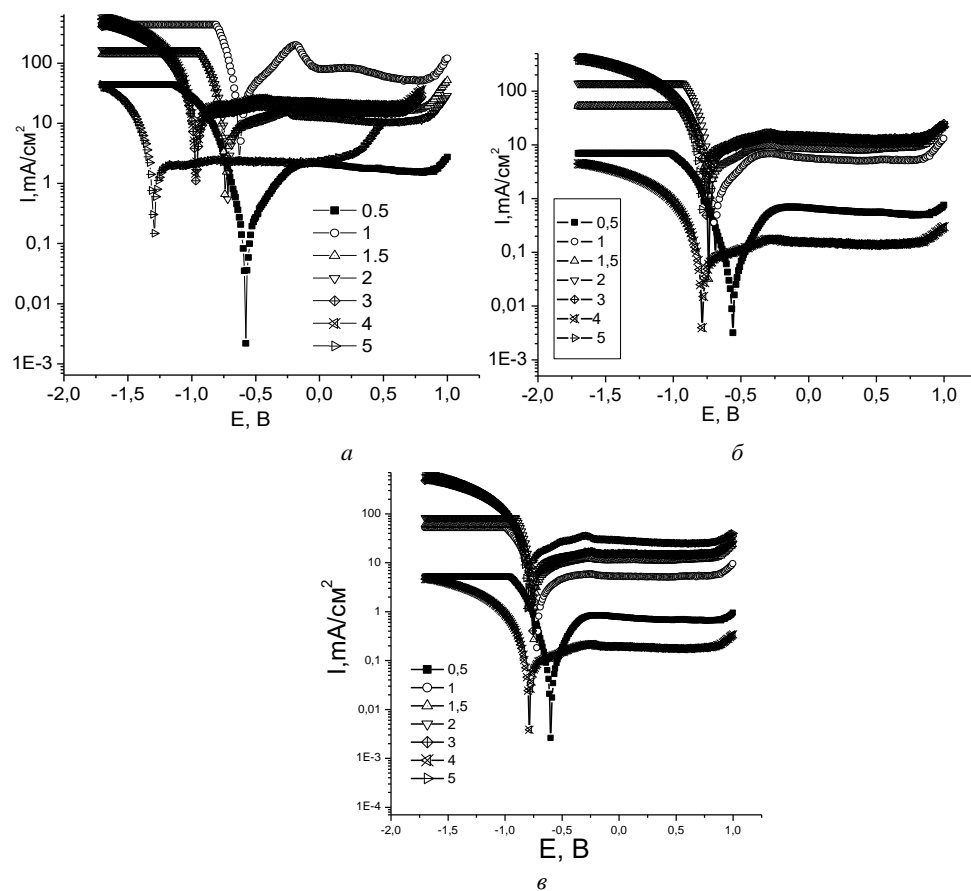


Рис. 2. Поляризаційні криві (10 цикл) сплавів $Al_{87}Ni_8Y_5$ (а), $Al_{87}Ni_8Gd_5$ (б), $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$ (в) у водних розчинах КОН різної концентрації
 Fig. 2. Voltamper curves (10th cycle) of the amorphous alloys $Al_{87}Ni_8Y_5$ (a), $Al_{87}Ni_8Gd_5$ (b), $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$ (c) in KOH aqueous solutions with different concentrations

З одержаних даних можна зробити висновок, що вже після 60 с поляризації АМС-електрода найбільш термодинамічно легко відбуваються реакції окиснення АМС у водному розчині КОН концентрацією 4,0 моль/л. Унаслідок чого на поверхні утворюються щільні окисно-гідроксидні покриття, які зумовлюють мінімальний вихід іонів у розчин, тобто струми корозії знижуються. Десятиразова поляризація АМС-електродів у межах потенціалів від $-1,7$ до $+1,0$ В призводить до зсуву потенціалів корозії в катодний бік для АМС $Al_{87}Ni_8Y_5$ та $Al_{87}Ni_8Gd_5$.

Як бачимо, найбільш активним електродом є сплав, легований лише ітрієм. Про це свідчать електрохімічні параметри корозії. Сумісність у сплаві ітрію та гадо-лінію практично не змінює будову подвійного електричного шару протягом 540 с анодної поляризації АМС-електрода, приводить до швидкого окиснення поверхні з утворенням стійких у часі оксидно-гідроксидних шарів, що відображається на значеннях потенціалів та густин струмів корозії.

Отже, вольтамперометрично з'ясовано, що АМС на основі алюмінію володіють високою корозійною стійкістю в сильнолужних середовищах, зокрема АМС, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$ найстійкіші у 4 М водному розчині КОН (рис. 3).

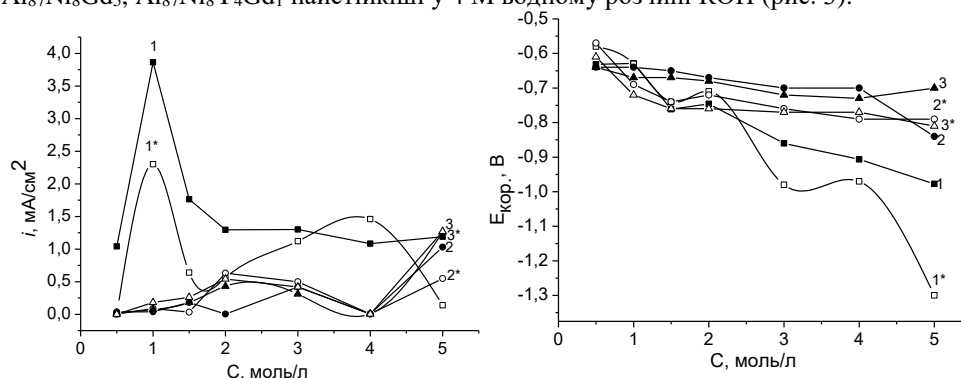


Рис. 3. Залежність густини струму (i_k) та потенціалу корозії (E_k) сплавів $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (1, 1*), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (2, 2*), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$ (3, 3*) від концентрації водних розчинів КОН, 1, 2, 3 (1 цикл), 1*, 2*, 3* (10 цикл)

Fig. 3. Dependence of current density and corrosion potential alloys $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (1, 1*), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (2, 2*), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$ (3, 3*) on aqueous solutions КОН, 1, 2, 3 (1st cycle), 1*, 2*, 3* (10 cycle)

4. Висновки

Визначено електрохімічні параметри корозії АМС складу: $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ у водному розчині КОН різної концентрації. Методом потенціометрії з'ясовано, що початкове значення потенціалу АМС-електрода $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ зсувається в катодний бік із ростом концентрації КОН. Значення потенціалів коливаються в межах від $-0,75$ до $-0,79$ В, тобто стабільні значення електродних потенціалів усіх АМС-електродів є майже однаковими, а це означає, що введення нікелю та РЗМ стабілізує корозійну тривкість алюмінієвих сплавів у лужних середовищах, а природа РЗМ практично не впливає на стабільне значення потенціалу АМС-електродів. Показано, що легування Ітрієм підвищує активність поверхні сплаву, особливо у 5 М КОН. Часткова та повна заміна Y на Gd завдяки синергізму властивостей приводить до стабільності поверхні АМС у водному розчині КОН концентрацією від 1,0 до 5,0 М.

1. *Bednarska L., Mudry S., Kovbuz M., Kotur B., Hertsyk O., Haneczok G., Karolus M.* Nanocrystallization and structure of $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$ amorphous alloy. *J. Non-Cryst. Sol.* 2008. Vol. 354, Is. 35–39. P. 4359–4362. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.06.051>
2. *Герцик О., Ковбуз М., Беднарська Л., Кавчак Н., Котур Б.* Електрохімічна ідентифікація механізму окиснення Al в складі аморфного сплаву $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$. *Праці НТШ. Серія хемічна.* 2007. Т. XVIII. С. 87–97.
3. *Macanás J., Soler L., María Candela A., Muñoz M.* Hydrogen generation by aluminum corrosion in aqueous alkaline solutions of inorganic promoters: The AlHidroх process. *Energy.* 2011. Vol. 36, Is. 5. P. 2493–2501. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.01.041>
4. *Inoue A.* New aluminium base alloys. Chapter 17. New technologies. *Thermo-Mechanical Processing of Metallic Materials, In.: Advances in Physical Metallurgy,* Gordon & Breach Publishers. Amsterdam, 2007. P. 475–517. DOI: [https://doi.org/10.1016/s1470-1804\(07\)80021-6](https://doi.org/10.1016/s1470-1804(07)80021-6)
5. *Monticelli C., Zucchi F., Brunoro G., Trabaneli G.* Stress corrosion cracking behaviour of some aluminium-based metal matrix composites. *Corr. Sci.* 1997. Vol. 39, Is. 10–11. P. 1949–1963. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00088-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00088-7)
6. *Zhang B., Li Y., Wang F.* Electrochemical corrosion behaviour of microcrystalline aluminium in acidic solutions. *Cor. Sci.* 2007. Vol. 49, Is. 5. P. 2071–2082 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.11.006>
7. *Marzo F. F., Pierna A. R., Barranco J., Vara G., Gómez-Acebo T.* Optimization of the microstructure and corrosion resistance of Finemet type alloys in KOH solutions. *J Non-Cryst. Sol.* 2007. Vol. 353, Is. 8–10. P. 875–878. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.057>
8. *Bednarska L., Mika T., Kotur B., Kovbuz M., Mudry S.* Influence of the formation of intermetallics on the electrochemical properties of an $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ amorphous alloy. *Chem. Met. Alloys.* 2008. No. 1. P. 149–153.

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS METAL ALLOYS OF Al–(Gd, Y)–Ni SYSTEM IN ALKALINE SOLUTION

Kh. Khrushchyk*, S. Ivashko, M. Lopachak, L. Boichyshyn

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: hrystynahrushchychkemist@ukr.net*

The study of the chemical activity of amorphous Al–Ni metal alloys with various additives determines the feasibility of their operation in various fields of technology. This is a pressing scientific and applied problem, therefore, there is a need for electrochemical study of oxide-hydroxide films on the surface of amorphous alloys with variable composition of alloying elements, such as yttrium and gadolinium in 0.5–5.0 M KOH aqueous solutions. The self-determination of the electrode potential of the AMA-electrodes, ie without external influences, in particular polarization, was investigated potentiometrically. It is found that the introduction of nickel and RE stabilizes the corrosion resistance of aluminum alloys in alkaline environments, and the nature of RE practically

does not affect the stable value of the potential of AMA-electrodes, the value of which ranges from -0.75 to -0.79 V. Potentodynamic conditions produced polarization curves, which were the basis for studying the features of electrochemical processes on the surfaces of the studied materials in different media.

A tenfold polarization of the AMA-electrode into the region of positive potentials was performed. The anode polarization time was 540 s. AMA-electrodes were polarized in aqueous KOH solutions of different concentrations. Electrochemical transformation of AMA-electrodes in media of different concentration of KOH solution from 0.5 to 5 M was investigated by voltammetric analysis at their polarization within the potentials from -1.7 to $+1.0$ V. It is shown that yttrium doping reduces the passivity of the alloy surface, especially in 5 M KOH, and the replacement of yttrium by gadolinium, the combined presence of yttrium and gadolinium stabilizes the corrosion properties within concentrations from 1.0 to 5.0 M, in particular, the corrosion potentials acquire stable values. and ten -0.75 ± 0.05 V. It is shown that Y doping reduces the passivity of the alloy surface, especially in 5 M KOH, and the replacement of Y with Gd, the combined presence of Y and Gd stabilizes the corrosion properties within concentrations from 1.0 to 5.0 M, in particular, the corrosion potentials become stable. Values within the range from -0.75 to -0.78 V. However, due to the tenfold polarization of the AMA-electrodes within the potentials from -1.7 to $+1.0$ V, the corrosion potentials of the $Al_{87}Ni_8Y_5$ and $Al_{87}Ni_8Gd_5$ AMAs in the cathodic side shift approximately 0.03 V.

Keywords: amorphous metal alloys, corrosion resistance, rare earth metals, aluminium.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2019

Прийнята до друку 19.02.2020