

УДК 54-161+ 544.653.22

АВТОКАТАЛІТИЧНИЙ ВПЛИВ ДОДАТКІВ $AlCl_3$ НА ПРОЦЕС ОКИСНЕННЯ АМОРФНОГО СПЛАВУ $Al_{87}Ni_8Y_5$ У 0,5 М ВОДНОМУ РОЗЧИНІ $NaCl$

Х. Хрущик*, О. Герцик, Л. Бойчишин, М. Ковбуз

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

Методом вольтамперометрії у потенціодинамічному режимі визначено, що під час введення $AlCl_3$ ($7,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) у систему проходить зниження першого максимуму, який відповідає за адсорбцію H^+ на АМС-електроді (аморфний металевий сплав)- електроді. Результати потенціостатичного дослідження поведінки $Al_{87}Ni_8Y_5$ у 0,5 М водному розчині $NaCl$ з додатками $AlCl_3$ свідчать про автокаталітичні властивості малої концентрації $AlCl_3$ ($2 \cdot 10^{-7}$ моль/л), яка сприяє розчиненню поверхні сплаву.

Методом електронної мікроскопії з'ясовано, що поверхня сплаву у розчині $NaCl$ покривається тонким шаром оксидів та гідроксидів алюмінію, а внаслідок розгортки потенціалів у межах $-1000 \div +300$ мВ у присутності $AlCl_3$ формується багат шарове покриття.

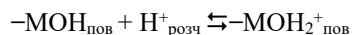
Ключові слова: аморфні металеві сплави, пасиваційні шари, корозійна тривкість.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.305>

1. Вступ

Корозійну тривкість алюмінію та його сплавів визначають, практично, поведінкою його оксидної плівки, якою він майже завжди покритий у корозійному середовищі [1–3]. Випадки низької корозійної тривкості пов'язані із зарядом оксидної плівки, особливо ступенем її гідратації та пористості. Тестування корозійної тривкості масивних виробів з алюмінію та його сплавів проводять у водних розчинах $NaCl$.

Іони Cl^- проникають в оксидну плівку через пори або дефекти легше, ніж інші іони (наприклад, SO_4^{2-}). Можливо також, що вони можуть колоїдно диспергувати оксидну плівку і збільшити її проникність [4]. Сплавам алюмінію властиве пітингоутворення. Першим етапом процесу пітингоутворення є адсорбція іонів хлору на вкритій оксидом поверхні [5–7]. Коли іон Cl^- взаємодіє з іонною поверхнею, такою як оксид, то у нейтральних розчинах оксидна плівка на алюмінії матиме позитивний поверхневий заряд:



Адсорбція хлорид-іонів на негативно зарядженій оксидній поверхні є значно менша, однак може відбуватися завдяки силам Ван-дер-Ваальса. Якщо достатня кількість іонів хлору дифундує до поверхні алюмінію через канали в оксидному шарі, відбувається активна корозія з виходом різних продуктів, деякі з них можуть активувати процес окиснення.

У зв'язку з цим, потрібно проаналізувати електрохімічні параметри розчинення АМС-електрода у 0,5 М водному розчині $NaCl$ під час додавання $AlCl_3$ та оцінити процес формування захисних шарів на поверхні АМС $Al_{87}Ni_8Y_5$.

2. Матеріали та методика експерименту

Досліджуваний аморфний сплав складу $Al_{87}Ni_8Y_5$ виготовлено методом швидкого охолодження (10^5 – 10^7 K/c) у вигляді стрічки шириною близько 2 см і товщиною 20 мкм в Інституті металофізики Національної академії наук України, м. Київ.

З метою дослідження швидкості і механізму корозії застосовували метод циклічної вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі з автоматичною розгорткою в часі заданого потенціалу поверхні металу, який дозволяє реєструвати не тільки утворення та нагромадження продуктів електрохімічних процесів, але й також контролювати їх послідовні перетворення. Робочий електрод – пластинка з досліджуваного аморфного матеріалу площею $0,15 \text{ cm}^2$. Вольтамперометричні вимірювання проводили в термостатованій комірці за температури $293 \pm 0,5 \text{ K}$ за допомогою приладу Jaisle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R з частотою фіксування 2 точки/с в елементі типу: АМС-електрод|0,5 М водний NaCl|Hg/Hg₂Cl₂/KCl_{нас.} Поляризаційні криві розчинення АМС-електродів зняті у 0,5 М натрій хлориді зі швидкістю розгортки потенціалу 20 мВ/с.

Електрохімічні виміри потенціалу та струму розчинення АМС-електродів при розімкненому зовнішньому електричному колі проводилися протягом 300 с в термостатованій комірці за температури $293 \pm 0,5 \text{ K}$ за допомогою приладу Jaisle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R з частотою фіксування 100 точок/с в елементі типу: АМС-електрод|0,5 М водний NaCl |Hg/Hg₂Cl₂/KCl_{нас.} Чутливість вимірювання струмів становила 0,001 мкА, потенціалів – 1,0 мВ.

Мікрофотографія поверхні стрічки аморфного сплаву одержувано за допомогою електронного мікроскопа WDX-125 із збільшенням у 2 000 разів.

3. Результати досліджень та їх обговорення

За допомогою циклічної вольтамперії (ЦВА) для ідентифікації продуктів розчинення аморфних алюмінієвих сплавів до 0,5 М розчину NaCl на 3-му і 4-му циклах додавали по 1 мл 0,1 М водного розчину $AlCl_3$ ($7,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) (рис.1).

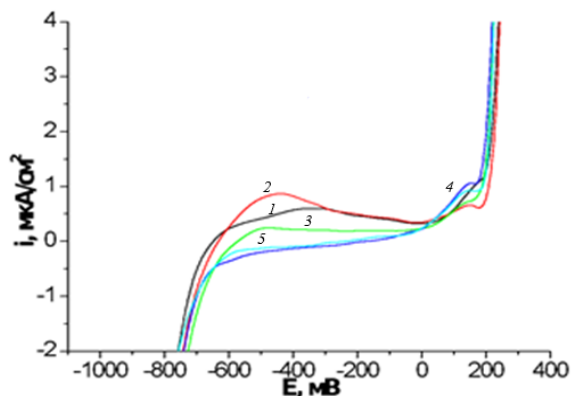


Рис. 1. Вольтамперні криві АМС $Al_{87}Ni_8Y_5$ у 0,5 М водному розчині натрій хлориду (1–5), з додатком 0,1 М розчину $AlCl_3$ (3, 4) (1–5 – номер циклу)
Fig. 1. Volt-ampere curves AMA $Al_{87}Ni_8Y_5$ in 0.5 M aqueous sodium chloride solution (1–5) with the addition of 0,1 M $AlCl_3$ solution (3, 4) (1–5 – number of cycle)

Аналізуючи результати експерименту, отримані із ЦВА кривої (рис.1) з'ясовано, що додавання $AlCl_3$ приводить до зниження струмів на вольтамперній кривій та збільшення меж пасивації поверхні, а також зростання струмів в інтервалі потенціалів $+100 \div +200$ мВ, що відповідає йонам Al^{3+} . Аналіз електрохімічних параметрів розчинення АМС-електрода показує, що додавання $AlCl_3$ приводить до зсуву потенціалу корозії в анодний бік з -657 до -265 мВ і до зменшення на порядок густини струму корозії (табл. 1).

Таблиця 1

Електрохімічні параметри розчинення АМС $Al_{87}Ni_{18}Y_5$ у 0,5М водному розчині натрій хлориду (1, 2) та з додатком $AlCl_3$ (3, 4, 5)

Table 1

Electrochemical parameters of dissolution of AMA $Al_{87}Ni_{18}Y_5$ in 0.5 M aqueous solution of sodium chloride (1, 2) and the addition of $AlCl_3$ (3, 4, 5)

№ ВА	$E_{очн.}$, мВ	$i_{очн.}$, мкА/см ²	$E_{лік.}$, мВ	$i_{лік.}$, мкА/см ²	$-E_{кор.}$, мВ	$i_{кор.}$, мкА/см ²
1	60,87	0,41	189,89	1,15	657	0,047
2	-3,81	0,33	159,03	0,72	636	0,033
3*	22,78	0,25	144,91	0,76	579	0,028
4**	1,77	0,18	157,72	1,11	158	0,002
5**	-8,07	0,17	139,33	1,00	265	0,004

3* $3,8 \cdot 10^{-3}$ М $AlCl_3$; 4** $7,4 \cdot 10^{-3}$ М $AlCl_3$.

Після зняття вольтамперних кривих $Al_{87}Ni_{18}Y_5$ -електрода хронопотенціометрично дослідили кінетику визначення стаціонарного потенціалу у 0,5 М водному розчині NaCl (рис. 2) і з додатками $AlCl_3$ (рис. 3).

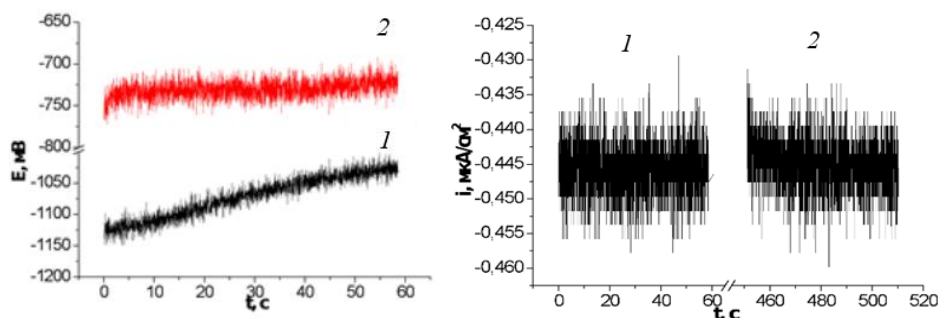


Рис. 2. Хронопотенціометрія АМС-електрода $Al_{87}Ni_{18}Y_5$ у 0,5М водному розчині NaCl перед (1) і після (2) ЦВА поляризації із швидкістю сканування потенціалу 20 мВ/с
Fig. 2. Chronopotentiometry of the AMA electrode $Al_{87}Ni_{18}Y_5$ in 0.5 M aqueous NaCl solution before (1) and after (2) VA polarization with a scanning potential of 20 mV/s

Амплітуда коливання струмів $\Delta i = 0,013$ мкА/см². Потенціометричні дослідження після ЦВА підтверджують пасивацію поверхні АМС-електроду, оскільки (рис. 2) стаціонарний потенціал зсувається в анодний бік на 300 мВ і є стабільнішим у часі ($\Delta E \approx 30$ мВ), а амплітуда коливань струмів зменшується до 0,009 мкА/см² (табл. 2).

Наявність у фоновому електроліті йонів $AlCl_3$ під час хронопотенціометрії АМС $Al_{87}Ni_{18}Y_5$ у 0,5 М водному розчині натрій хлориду знижує положення потенціальної залежності E стосовно аналогічної на рис. 2.

Сталі значення $\Delta i = 0,016 \text{ мкА/см}^2$ свідчать про гальмування виходу йонів за межі подвійного електричного шару, що підтверджує утворення нових захисних поверхневих шарів, які, однак, у цьому агресивному середовищі можуть частково руйнуватись [8, 9]. Про це свідчить зсув потенціалу електроду АМС $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ в катодний бік після 100 с контакту (рис. 3, а) з розчином натрій хлориду у присутності AlCl_3 ($7,4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$).

Таблиця 2

Результати потенціометричних досліджень АМС $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ у 0,5 М водному розчині NaCl перед та після циклічної вольтамперії за різних швидкостях сканування потенціалу

Table 2

Results of potentiometric investigation of AMA $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ in 0.5 M aqueous NaCl solution before and after cyclic voltammetry at different potential scan rates

$V_{\text{розг}},$ мВ/с	-E, мВ				i , мкА/см ²				Амплітуда коливання струмів, Δi , мкА/см ²			
	перед		після		перед		після		перед		після	
	поч.	кін.	поч.	кін.	поч.	кін.	поч.	кін.	поч.	кін.	поч.	кін.
10	1094	964	752	683	0,445	0,445	0,439	0,447	0,010	0,012	0,010	0,008
20	1124	1026	754	721	0,445	0,447	0,441	0,445	0,010	0,013	0,009	0,009
50	1104	940	790	764	0,447	0,447	0,443	0,445	0,008	0,014	0,020	0,010
100	1164	950	808	809	0,448	0,447	0,445	0,447	0,010	0,010	0,014	0,010

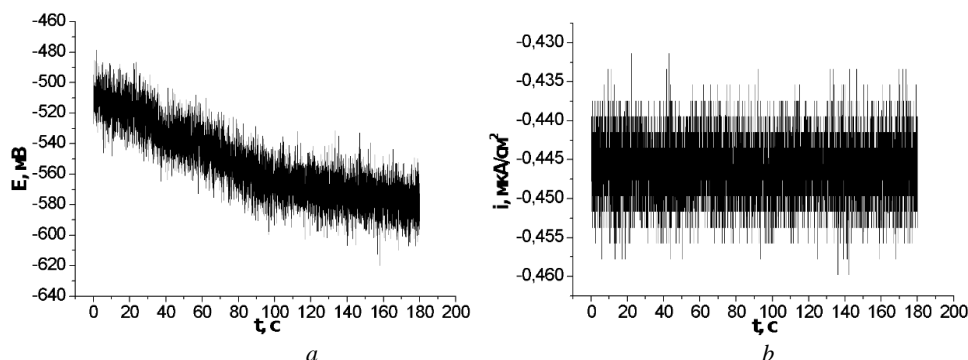


Рис. 3. Хронопотенціометрія АМС $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ у 0,5 М водному розчині натрій хлориду з додатками AlCl_3 ($7,4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$)

Fig. 3. Chronopotentiometry of AMA $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ in 0.5 M aqueous sodium chloride solution with AlCl_3 additives ($7.4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$)

Для незалежного підтвердження впливу одноіменних іонів Al^{3+} і Cl^- на процеси формування захисних шарів на поверхні $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ у 0,5 М водному розчині NaCl за допомогою електронного мікроскопу зроблено мікрофотографії поверхні сплаву після зняття ЦВА у фоновому розчині NaCl (рис. 4, а) та з 1,0 М додатком AlCl_3 (рис. 4, б). Поверхня сплаву у розчині NaCl покривається тонким шаром оксидів та гідроксидів алюмінію, а внаслідок розгортки потенціалів в межах $-1000 \div +300 \text{ мВ}$ за наявності AlCl_3 формується багатшарове покриття.

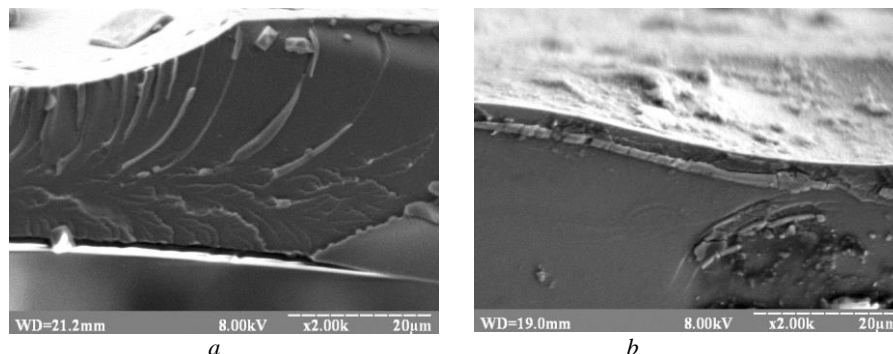


Рис. 4. Мікрофотографії сплаву $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ після зняття ЦВА у 0,5 М розчині NaCl (а) та з 0,1М додатком AlCl_3 (б)

Fig. 4. Micrographs of $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ alloy after removal of VA in 0.5M NaCl solution (a) and with 0.1M addition of AlCl_3 (b)

4. Висновки

Отже, результати вольтамперометричних досліджень у потенціодинамічному режимі виявили, що за введення AlCl_3 ($7,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) у досліджувану систему проходить зниження першого максимуму, який, як виявили подальші дослідження, відповідає за адсорбцію H^+ на АМС-електроді. Потенціостатичне дослідження поведінки $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ у 0,5 М водному розчині NaCl з додатками AlCl_3 свідчить про автокаталітичні властивості малої концентрації AlCl_3 ($2 \cdot 10^{-7}$ моль/л), яка сприяє розчиненню поверхні сплаву.

1. Wang Z., Scudino S., Prashanth K., J. Eckert. Corrosion properties of high-strength nanocrystalline $\text{Al}_{84}\text{Ni}_7\text{Gd}_6\text{Co}_3$ alloy produced by hot-pressing of metallic glass // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 707. P. 63–67.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.212>
2. Minghao G., Weiyan Lu, Baijun Y., Suode Zh., Jianqiang W. High corrosion and wear resistance of Al-based amorphous metallic coating synthesized by HVAF spraying // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 735. P. 1363–1373.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.086>
3. Zhang L. M., Zhang S. D., Ma A. L., Hu H. X., Wang J. Q. Thermally induced structure evolution on the corrosion behavior of Al–Ni–Y amorphous alloys // Corr. Sci. 2018. Vol. 144. P. 172–183. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.046>
4. Mazhar A. A., Arab S. T. and. Noor E. A. The role of chloride ions and pH in the corrosion and pitting of Al–Si alloys // J. Appl. Electrochem. 2001. Vol. 31. P. 1131–1140. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1012039804089>
5. McCafferty E. Sequence of steps in the pitting of aluminium by chloride ions // Cor. Sci. 2003. Vol. 45. P.1421–1438.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00231-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00231-7)
6. Yu-Mei Han, X.-Grant Chen. Electrochemical Behavior of Al- B_4C Metal Matrix Composites in NaCl Solution // Mater. (Basel). 2015. Vol. 8(9). P. 6455–6470.
DOI: <https://doi.org/10.3390/ma8095314>

7. Chidambaram D., Clayton C. R., Halada G. P., Kendig M. W. Surface pretreatments of aluminum alloy AA2024-T3 and formation of chromate conversion coatings. (1) Composition and electrochemical behavior of the oxide film // J. Electrochem. Soc. 2004. Vol. 151(11). P. B605–B612. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1806393>
8. Boichyshyn L. M., Hertsyk O. M., Kovbuz M. O., Pereverzeva T. H. and Kotur B. Ya. Properties of amorphous alloys of Al–REM–Ni and Al–REM–Ni–Fe systems with nanocrystalline structure // Mat. Sci. 2013. Vol. 48, No. 4. P. 555–559. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-013-9537-y>
9. Yasakau K. A., Zheludkevich M. L., Ferreira M. G. S. Role of intermetallics in corrosion of aluminum alloys. Smart corrosion protection // Intermet. Matrix Compos. 2018. P. 425–462. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-346-2.00015-7>

**AUTOCATALITY EFFECT OF AlCl_3 APPLICATIONS
ON THE OXIDATION PROCESS OF AMORPHOUS $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ ALLOY
IN 0.5 M AQUEOUS NaCl SOLUTION**

Kh. Khrushchuk*, O. Hertsyk, L. Boichyshyn, M. Kovbuz

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Methodiya Str., 6, 7900 Lviv, Ukraine
e-mail: Khrystyna.Khrushchuk@lnu.edu.ua*

Investigation of corrosion resistance of amorphous metal alloy (AMA) from aluminum is carried out in 0.5 M aqueous solutions of NaCl. Cl^- ions penetrate the oxide layer through pores or defects and can colloidal disperse the oxide film and increase its permeability.

The $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ were obtained by melt spinning technique in helium atmosphere onto a copper wheel with a circumferential speed of about 30 m/sec (cooling rate = 10^6 K/sec).

The method of voltammetry in the potential-dynamic mode showed that the introduction of AlCl_3 ($7.4 \cdot 10^{-3}$ mol/l) in the system of origin reduces the first maximum, which is responsible for the adsorption of H^+ on the AMA electrode. A potentiostatic investigation of the behavior of $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ in 0.5 M aqueous NaCl solution with additional elements AlCl_3 indicates the autocatalytic properties of a low concentration of AlCl_3 ($2 \cdot 10^{-7}$ mol/l), which contributes to the dissolution of the surface.

The kinetics of establishing the stationary potential in 0.5 M aqueous NaCl solution and with AlCl_3 applications were chronopotentiometrically investigated.

The presence of AlCl_3 ions in the background electrolyte during chronopotentiometry of AMA $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ in 0.5 M aqueous sodium chloride solution reduces the position of the potential dependence.

To independently confirm the influence of Al^{3+} and Cl^- ions on the processes of formation of protective layers on the surface of $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ in 0.5 M aqueous NaCl solution using an electron microscope. Micrographs of the alloy surface were taken after VA removal in NaCl background solution. After application of AlCl_3 , the surface of the alloy in NaCl solution is covered with a thin layer of oxides and hydroxides of aluminum, and due to the sweep potentials in the range of $-1000 \div +300$ mV in the presence of AlCl_3 a multilayer coating is formed.

Keywords: amorphous metallic alloys, passivation layers, corrosion resistance.

Стаття надійшла до редколегії 1.11.2020
Прийнята до друку 18.05.2021