

УДК 54-161+544.653.22

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФІКОВАНИХ ОЛІГОМЕРНИМИ ПОКРИТТЯМИ АЛЮМІНІЄВИХ АМОРФНИХ СПЛАВІВ У РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

О. Герцик<sup>1</sup>, Л. Бойчишин<sup>1</sup>, М. Ковбуз<sup>1</sup>,  
Н. Пандяк<sup>2</sup>, Т. Несторук<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

<sup>2</sup>Національний лісотехнічний університет України,  
вул. Генерала Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна

Методами циклічної вольтамперометрії та електрохімічної імпедансної спектроскопії визначено електрохімічні характеристики аморфних металевих сплавів  $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{8,0}$  та  $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{4,0}Fe_{4,0}$  у водно-аміачному розчині олігопероксиду на основі вінілацетату, 2-трет-бутилпероксі-2-метил-5-гексен-3-іну та малеїнового ангідриду.

Досліджено електрохімічні характеристики поверхні алюмінієвих аморфних сплавів, модифікованих олігопероксидними покриттями, у 0,1 М водному розчині натрій хлориду.

*Ключові слова:* аморфні металеві сплави, алюміній, електрохімічні характеристики, олігомерні покриття.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.355>

### 1. Вступ

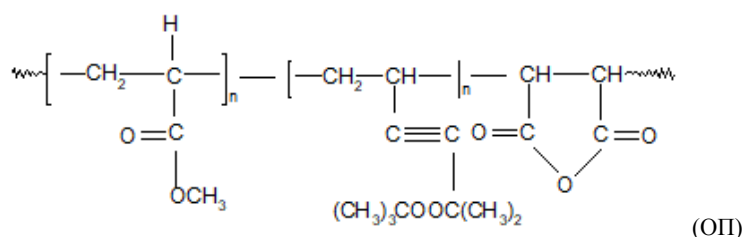
Останніми роками в провідних наукових і промислових центрах світу проводяться інтенсивні дослідження та розробки, спрямовані на створення аморфних металевих сплавів (АМС) типу АІ-ПМ-РЗМ (80–90 ат. % АІ) (ПМ = перехідний метал, РЗМ = рідкісноземельний метал) через їх механічні властивості та тривкість до корозії [1–5]. Корозійна тривкість таких матеріалів пов'язана з відсутністю дефектів поверхні, таких як межі зерен та дислокацій, а також наявністю рідкісноземельних металів, які добре захищають алюмінієві сплави [6, 7]. За достатньої пластичності цих АМС їх руйнуюча напруга майже вдвічі перевищує відповідні значення промислових високоміцних сплавів на основі АІ. Це робить швидкозагартовані алюмінієві сплави надзвичайно перспективними для авіаційної техніки та інших галузей машинобудування, що, безумовно, є актуальним сьогодні.

Зміна властивостей поверхонь аморфних сплавів на основі алюмінію шляхом формування полімерних, зокрема олігомерних, покриттів розширює перспективи їхнього практичного використання [8–13]. З іншого боку, утворення на поверхні АМС олігомерних плівок з розчинів різного складу можна використати як модифікацію аморфних металевих сплавів

## 2. Матеріали та методика експерименту

Досліджено стрічкові аморфні металеві сплави  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  та  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$ , які одержували методом швидкого загартовування ( $10^6$  K/c) розплаву на обертовому мідному барабані у вигляді стрічки шириною 1–2 см і товщиною 25 мкм, для яких розрізняють контактну (к) та зовнішню (з) поверхні. Сплави виготовлені і передані для дослідження з Інституту металофізики НАН України, м. Київ.

Модифікацію поверхні АМС проводили шляхом витримування зразків протягом 10 хв у 1 % водно-аміачному розчині олігомеру на основі вінілацетату (ВА), 2-трет-бутилпероксі-2-метил-5-гексен-3-іну (БЕП) та малеїнового ангідриду (МА) загальною формулою:



Пероксидний олігомер-плівкоутворювач синтезовано співробітниками кафедри органічної хімії Національного університету “Львівська політехніка”.

Електрохімічні дослідження зразків АМС проводили з використанням Potentiostat type EP 20A методом циклічної вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі з автоматичною розгорткою в часі заданого потенціалу поверхні металу за триелектродною схемою: робочий електрод – пластинка АМС, хлорсрібний електрод порівняння та допоміжний електрод – платинова пластинка.

Дослідження методом електрохімічної імпедансної спектроскопії проводили з використанням приладу Autolab<sup>®</sup>/PGSTAT-20 з частотним аналізатором та диференціальним електрометричним підсилювачем Eco Chemie B.V. the Netherlands з подальшою обробкою відповідними комп’ютерними програмами ZView та GamrySoftware. Для моделювання досліджуваних систем і розрахунку складових імпедансу використовували схему, складену з двох резисторів та конденсатора ( $R_1(Q_{dl}R_2)$ ), де  $R_1$  – опір електроліту,  $R_2$  – опір переносу заряду та  $Q_{dl}$  – елемент сталої фази, що характеризує ємність подвійного шару (рис. 1).

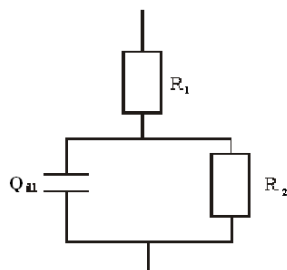


Рис. 1. Імпедансна модель бездефектного захисного покриття металевої поверхні в контакті з електролітом

Fig. 1. Impedance model of defect-free protective coating of metal surface in contact with electrolyte

Для визначення поверхневого натягу водно-аміачного розчину олігопероксиду використали метод Ребіндера. Роботу адгезії ( $W_a$ ) водно-аміачних розчинів олігопероксидів до поверхні аморфних металевих сплавів на основі Al обчислювали за формулою:

$$W_a = \sigma_{p-r}(1 + \cos\theta),$$

де  $\theta$  – кут змочування розчинами поверхні АМС.

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

Спорідненість олігомерного покриття до металевих поверхонь можна оцінити на основі величини змочування ( $\cos \theta$ ) відповідними розчинами та розрахованими величинами роботи адгезії (табл. 1).

Таблиця 1

Змочування ( $\cos \theta$ ) та робота адгезії ( $W_a$ ) контактної (к) та зовнішньої (з) поверхонь АМС 1 % водно-аміачним розчином ОП

Table 1

Wetting ( $\cos \theta$ ) and work of adhesion ( $W_a$ ) of contact (k) and external (c) surfaces of AMA using 1 % water-ammonia solution OP

Сплав	Поверхня	$\cos \theta$	$W_a \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>
Al <sub>87,0</sub> Gd <sub>5,0</sub> Ni <sub>8,0</sub>	к	0,71	119,6
	з	0,67	116,8
Al <sub>87,0</sub> Gd <sub>5,0</sub> Ni <sub>4,0</sub> Fe <sub>4,0</sub>	к	0,69	118,2
	з	0,57	109,8

Простежується дещо краще змочування розчином олігопероксиду контактних поверхонь стрічок. Тому надалі усі електрохімічні дослідження проводилися на цій поверхні.

Під час дослідження електрохімічних параметрів зразка АМС Al<sub>87,0</sub>Gd<sub>5,0</sub>Ni<sub>8,0</sub> у 1 % водно-аміачному розчині ОП методом циклічної вольтамперометрії в умовах примусового сканування потенціалу в інтервалі (-1,2-0,0) В з'ясовано (рис. 2, табл. 2), що потенціал корозії зсувається за цих умов у катодну сторону, а струми корозії та опір поляризації залишаються практично незмінними. Однак на поляризаційних кривих простежується зниження струмів та широка пасиваційна ділянка в інтервалі потенціалів -(0,6-0,1) В, що свідчить про формування захисного олігопероксидного шару на поверхні АМС.

У випадку аморфного сплаву Al<sub>87,0</sub>Gd<sub>5,0</sub>Ni<sub>4,0</sub>Fe<sub>4,0</sub> методом циклічної вольтамперометрії визначено (рис. 2, табл. 2), що під час контакту з 1 % водно-аміачним розчином ОП практично не простежується зміни потенціалів корозії та струмів корозії. Однак величина опору поляризації ( $R_p$ ) зростає у 2,5 раза, а струми пасиваційної ділянки значно нижчі, що свідчить про формування щільніших поверхневих олігопероксидних шарів.

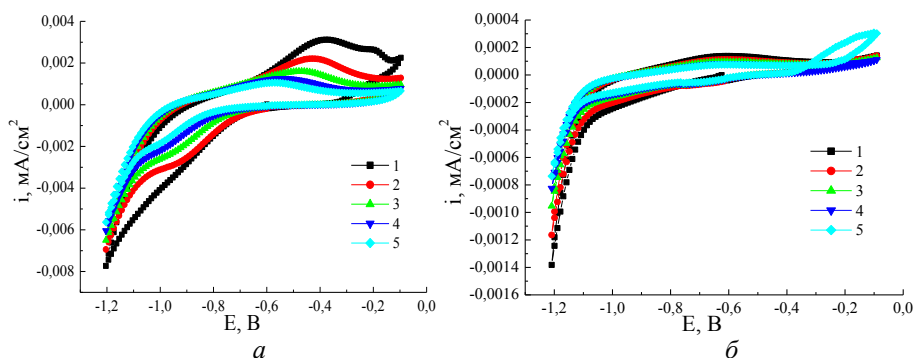


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми АМС  $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$  (а) та  $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$  (б) у 1 % водно-аміачному розчині ОП (1–5 номер циклу)  
Fig. 2. Cyclic voltammograms of AMA  $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$  (a) and  $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$  (b) alloy in 1% aqueous-ammonia solution OP (1–5 cycle number)

Таблиця 2

Електрохімічні параметри корозії АМС у 1 % водно-аміачному розчині ОП

Table 2

Electrochemical parameters of AMA corrosion in 1 % aqueous-ammonia solution OP

Номер циклу	$\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$			$\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$		
	$-E_{\text{корр}}$ , В	$i_{\text{корр}}$ , А/см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом	$-E_{\text{корр}}$ , В	$i_{\text{корр}}$ , А/см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом
1	0,89	$1,95 \cdot 10^{-6}$	10,2	0,94	$1,87 \cdot 10^{-7}$	102,3
2	0,92	$8,85 \cdot 10^{-7}$	6,6	0,94	$2,10 \cdot 10^{-7}$	157,6
3	0,94	$1,73 \cdot 10^{-6}$	8,7	0,94	$1,65 \cdot 10^{-7}$	184,7
4	0,94	$8,99 \cdot 10^{-7}$	8,8	0,94	$4,58 \cdot 10^{-7}$	270,6
5	0,95	$1,57 \cdot 10^{-6}$	10,8	0,93	$1,44 \cdot 10^{-7}$	279,1

Використовуючи метод електрохімічної імпедансної спектроскопії, можна дослідити процеси розчинення та пасивації металевих поверхонь у агресивних середовищах. Для моделювання досліджуваних систем використано схему ( $R_1(Q_{dl}R_2)$ ), що дало можливість оцінити зміну значень опору розчину електроліту ( $R_1$ ) та поверхневих шарів ( $R_2$ ). На поверхні АМС  $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$  та  $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$  під час контакту з водно-аміачним розчином олігопероксиду формуються поверхневі шари, опір яких зростає (табл. 3). Вищі значення опору простежуються у випадку сплаву з додатком Fe, який утворює відповідні низькопровідні оксиди та гідроксиди, крім того, значення опору переносу заряду є нижчими.

Таблиця 3

Результати електрохімічної імпедансної спектроскопії АМС:  
 $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{8,0}$ ,  $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{4,0}Fe_{4,0}$  після циклічного сканування потенціалу  
у 1 % водно-аміачному розчині ОП

Table 3

The results of electrochemical impedance spectroscopy of AMA:  $Al_{87}Gd_5Ni_8$ ,  $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$  after cyclic scanning of the potential in 1 % aqueous-ammonia solution OP

Номер циклу	$Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{8,0}$		$Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{4,0}Fe_{4,0}$	
	$R_1$ , Ом	$R_2$ , Ом	$R_1$ , Ом	$R_2$ , Ом
1	13,49	133,56	12,11	212,59
2	12,15	93,10	11,16	170,63
3	12,83	111,93	11,18	215,81
4	12,79	124,20	11,21	250,08
5	9,64	138,74	11,21	273,52

Важливу інформацію про розчинення поверхні дає також значення опору розчину ( $R_1$ ) (табл. 3). Опір водно-аміачного розчину олігопероксида в процесі контакту з алюмінієвими сплавами загалом змінюється несуттєво. Нижчі значення опору розчину олігопероксида простежуються у випадку АМС  $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{4,0}Fe_{4,0}$ , може бути також зумовлене частковим виходом катіонів металу з поверхні у розчин.

На основі результатів вольтамперометричних досліджень аморфних сплавів, попередньо модифікованих розчином ОП, у 0,1 М розчині NaCl (табл. 4) простежується зсув потенціалів корозії в анодну сторону у випадку  $Al_{87}Gd_5Ni_8$ , є деяке зниження струмів корозії та опору поляризації. У випадку  $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$  потенціал корозії дещо зсувається у катодну сторону, а значення опору поляризації вище у 2–6 разів, що підтверджує вищу спорідненість олігопероксидних шарів до поверхні АМС цього складу.

Таблиця 4

Електрохімічні параметри корозії АМС у 0,1 М розчині NaCl,  
модифікованих плівкою олігопероксида ОП

Table 4

Electrochemical parameters of AMA corrosion in 0.1 M NaCl solution modified with OP oligoperoxide film

Номер циклу	$Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{8,0}$			$Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{4,0}Fe_{4,0}$		
	$-E_{кор}$ , В	$I_{кор}$ , А/см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом	$-E_{кор}$ , В	$I_{кор}$ , А/см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом
1	0,91	$5,21 \cdot 10^{-7}$	43,6	0,88	$1,06 \cdot 10^{-7}$	72,7
2	0,93	$2,75 \cdot 10^{-8}$	51,9	0,91	$2,17 \cdot 10^{-7}$	149,1
3	0,90	$6,41 \cdot 10^{-8}$	39,6	0,92	$2,13 \cdot 10^{-7}$	159,4
4	0,89	$3,14 \cdot 10^{-7}$	40,0	0,93	$6,10 \cdot 10^{-7}$	254,4
5	0,88	$8,24 \cdot 10^{-8}$	37,8	0,93	$7,48 \cdot 10^{-7}$	93,4

Результати досліджень модифікованих зразків АМС  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (рис. 3) показали, що під час витримування аморфного сплаву у водно-аміачному розчині ОП на поверхні сформувався добре провідний щільний шар олігопероксиду з невисоким опором перенесення заряду, значення якого практично не змінюються навіть під час багаторазового сканування потенціалу поверхні у водному розчині натрій хлориду.

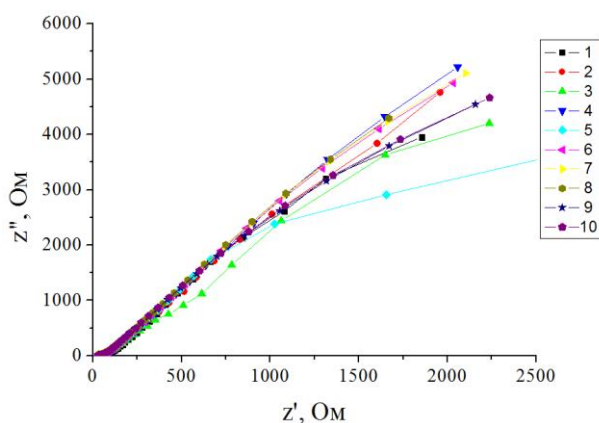


Рис. 3. Криві Найквіста поверхні модифікованої олігопероксидом  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  від номера циклу (1–10) у 0,1 М розчині NaCl

Fig. 3. Nyquist curves of the surface modified with oligoperoxide  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  from the cycle number (1–10) in 0.1 M NaCl solution

#### 4. Висновки

Зміна електрохімічних параметрів зразків аморфних сплавів  $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$  та  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  в середовищі 1 % водно-аміачного розчину олігопероксиду, а саме розширення пасивної ділянки на вольтамперній кривій, свідчить про формування захисних поверхневих шарів. Більшим опором до поляризації характеризується олігопероксидний шар, сформований на поверхні сплаву  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$ . Отже, вищу спорідненість до досліджуваного олігопероксиду має поверхня сплаву з додатком Fe. Вища тривкість олігопероксидного покриття на поверхні  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  підтверджена методом циклічної вольтамперометрії та електрохімічної імпедансної спектроскопії у 0,1 М водному розчині NaCl.

1. Lia C. L., Wang P., Sun S. Q. et al. Corrosion behaviour of  $\text{Al}_{86,0}\text{Co}_{7,6}\text{Ce}_{6,4}$  glass forming alloy with different microstructures // Appl. Surf. Sci. 2016. Vol. 384. P. 116–124. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.188>
2. Hesham M., Wenjun C., Alberto A. et al. Corrosion resistance of Al and Al–Mn thin films // Thin Solid Films. 2016. Vol. 615. P. 391–491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.07.057>

3. *Inoue A.* Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems // *Progr. Mat. Sci.* 1998. Vol. 43, Is. 5. P. 365–520.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(98\)00005-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(98)00005-X)
4. *Boichyshyn L. M., Hertsyk O. M., Kovbuz M. O., Pereverzeva T. H., 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, Is. 4. P. 555–559.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-013-9537-y>
5. *Boichyshyn L. M., Kovbuz M. O., Hertsyk O. M., Kotur B. Y., Nosenko V. K.* Electrochemical corrosion of the  $Al_{87}(Y,Dy)_5Ni_8$  amorphous alloys // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2012. Vol. 34, Is. 11. P. 1585–1593 (in Ukrainian).
6. *Boichyshyn L. M., Hertsyk O. M., Kovbuz M. O., Kotur B. Y., Nosenko V. K.* Electrodes based on amorphous metallic aluminum alloys in the reactions of hydrogen release // *Mat. Sci.* 2016. Vol. 51, Is. 4. P. 548–554.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9874-8>
7. *Tian N., Ohnuma M., Hono K.* Heating rate dependence of glass transition and primary crystallization of  $Al_{88}Gd_6Er_2Ni_4$  metallic glass // *Scr. Mater.* 2005. Vol. 53, Is. 6. P. 681–685. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.05.025>
8. *Hertsyk O. M., Kovbuz M. O., Kostruba A. M., Mitina N. E., Boichyshyn L. M.* Features of Forming Superficial Layers of Oligoperoxides on Glass Surfaces // *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2010. Vol. 1, Is. 4. P. 431–435 (in Ukrainian).  
DOI: <https://doi.org/10.15407/hftp>
9. *Kostruba A., Zaichenko A., Mitina N., Rayevska K., Hertsyk K.* Kinetics of the formation and structure of oligoperoxide nanolayers and grafted polymer brushes on glass plate surface // *Cent. Eur. J. Phys.* 2008. Vol. 6, Is. 3. P. 454–461.  
DOI: <https://doi.org/10.2478/s11534-008-0097-y>
10. *Hertsyk O. M., Pereverzeva T. H., Boichyshyn L. M., Kovbuz M. O., Pandyak N. L.* Influence of heat treatment and oligomeric coatings on the corrosion resistance of amorphous alloys based on aluminum // *Mat. Sci.* 2019. Vol. 54, Is. 4. P. 526–534.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00213-2>
11. *Xhanari K., Finšgar M.* Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review // *Arabian J. Chem.* 2016. In Press. P. 1–18.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.08.009>
12. *Feven M. Michael, Mohammad Khalid, Rashmi Walvekar, Humaira Siddiqui, Anand B. Balaji.* Surface modification techniques of biodegradable and biocompatible polymers // In book: *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites*. 2018. P. 33–54. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100970-3.00002-X>
13. *Yi-Yang Peng, Ravin Narain, Shruti Srinivas.* Modification of polymers // In book: *Polymer Science and Nanotechnology*. 2020. P. 95–104.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816806-6.00005-4>

**ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF ALUMINUM AMORPHOUS  
ALLOYS MODIFIED BY OLIGOMERIC COATINGS  
IN DIFFERENT MEDIA****O. Hertsyk<sup>1</sup>, L. Boichyshyn<sup>1</sup>, M. Kovbuz<sup>1</sup>, N. Pandiak<sup>2</sup>, T. Nestoruk**

<sup>1</sup>*Ivan Franko Lviv National University,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

<sup>2</sup>*Ukrainian National Forestry University,  
Gen. Chuprynka Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine*

Amorphous Al-based alloys are strong, ductile and corrosion resistant. They are used widely in various fields. Oligomeric films are used to modify amorphous alloys.

Electrochemical characteristics of amorphous metal alloys  $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{8,0}$  and  $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{4,0}Fe_{4,0}$  in aqueous-ammonia solution of oligoperoxide (OP) based on vinyl acetate, 2-tert-butylperoxy-2-methyl-5-hexen-3-yne and maleic anhydride was investigated by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy.

The affinity of the oligomeric coating to metal surfaces was evaluated based on the value of the wetting ( $\cos\theta$ ) with respective solutions and the calculated values of the work of adhesion. Higher adhesion activity of contact surfaces of tapes to oligoperoxide solutions is observed.

The formation of protective surface layers is indicated by the change in the electrochemical parameters of samples of amorphous alloys  $Al_{87}Gd_5Ni_8$  and  $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$  in a medium of 1 % aqueous-ammonia solution of oligoperoxide, namely the expansion of the passive region on the current-voltage curve, indicates. The oligoperoxide layer formed on the surface of the alloy obtained with Fe additives shows greater resistance to polarization.

The strength of oligoperoxide layers formed on the surface of aluminum amorphous alloys in 0.1 M NaCl (aq.) was estimated. For  $Al_{87}Gd_5Ni_8$  we observed a shift of corrosion potentials to the anode side, some decrease in corrosion currents and polarization resistance. In the case of  $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ , the corrosion potential is slightly shifted to the cathode side, and the value of the polarization resistance is 2–6 times higher, which confirms the higher affinity of the oligoperoxide layers.

The results of studies of modified samples by electrochemical impedance spectroscopy showed that on the surface of the amorphous alloy  $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$  in aqueous-ammonia solution OP on the surface formed a highly conductive layer of oligoperoxide. It shows low charge transfer resistance, which changes very little during electrochemical studies in 0.1 M aqueous sodium chloride solution.

*Keywords:* amorphous metallic alloy, aluminum, electrochemical characteristics, oligomeric coatings.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2021  
Прийнята до друку 10.06.2022