ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2026. Випуск 67. С. 206–214
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2026. Issue 67. P. 206–214

УДК 54-161+544.653.22

ЕФЕКТ КОРОТКОЧАСНОГО ВІДПАЛУ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНУ СТАБІЛЬНІСТЬ АМОРФНОГО СПЛАВУ $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$

Х. Хрущик[1, 2], М. Чава[1], В. Пігель[1], О. Герцик[1*], Ю. Кулик[1], Л. Бойчишин[1]

[1]Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
[*]e-mail: oksana.hertsyk@lnu.edu.ua;

[2]Сілезький університет в Катовіцах, Інститут інженерії матеріалів, вул. 75 Пулку Піхоти, 1А, 41-500 Хожув, Польща

Уперше проведено короткотривалу термообробку стрічкового аморфного сплаву $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ за температур 661, 677 та 686 К. Показано, що термообробка приводить до зміни електрохімічних характеристик сплаву у 0,3 % розчині NaCl. Зі зростанням температури відпалу підвищуються значення опору пасивної плівки та опору передачі заряду, що свідчить про формування захисних оксидних шарів на поверхні сплавів.

З'ясовано, що пасивна плівка, яка формується на поверхні сплаву, є неоднорідною, має багатошарову структуру та містить домішки інтерметалічних фаз і змішаних оксидів, що підтверджено СЕМ та EDX-аналізом.

Термообробка зразків приводить до зміни морфології поверхні та розподілу легуючих елементів (Ni, Fe, Gd, Y), що зумовлює зниження значень струмів та зсуву потенціалів корозії в анодну сторону, тобто підвищення корозійної тривкості сплаву $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$.

Ключові слова: аморфний сплав, алюміній, термообробка, електрохімічні властивості.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6701.206

1. Вступ

Аморфні сплави (АМС) є метастабільними системами і можуть зазнавати змін під впливом термічної обробки [1–5]. Термічна модифікація АМС, яку проводять з метою релаксації структури або часткової кристалізації, впливає на їхні фізико-хімічні властивості, зокрема корозійну тривкість [6–13].

Після термообробки, коли температура досягає точки кристалізації, у АМС починаються фазові перетворення, утворення нанокристалічних зерен [1, 2, 13]. Це приводить до зниження потенціалу корозії, що зумовлено появою гетерогенних фаз, між якими можуть формуватися внутрішні гальванічні пари, а також зростання струму корозії, оскільки новоутворені межі зерен та дефекти кристалічної ґратки стають активними зонами анодного розчинення.

Варто зазначити, що часткова нанокристалізація іноді може підвищувати тривкість до корозії за рахунок утворення стабільної пасивної плівки, однак повна кристалізація, як наслідок, погіршує електрохімічні властивості [2, 13].

Тому дуже важливими є електрохімічні дослідження корозійних процесів, що відбуваються в АМС на основі алюмінію після їхньої термічної модифікації.

© Хрущик Х., Чава М., Пігель В. та ін., 2026

Причому важливо виявити взаємозв'язок між структурними змінами в зразку, спричинені термічною обробкою, та електрохімічною поведінкою сплаву в агресивних середовищах. Отримані результати сприятимуть розробці оптимізованих режимів термічної обробки для збереження або покращення корозійної тривкості АМС для їхнього подальшого практичного застосування.

2. Матеріали та методика експерименту

Досліджували стрічковий аморфний сплав $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$, отриманий методом надшвидкісного гартування розплаву на обертовому мідному барабані зі швидкістю охолодження ~10^6 К/с в Інституті металофізики НАН України, м. Київ.

Вольтамперометричні та дослідження методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС) АМС $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ у 0,3 % водному розчині NaCl проводили з використанням потенціостату PARstat 2273 Revision 2273 з триелектродною коміркою: робочий електрод – стрічка АМС; допоміжний електрод – платинова пластина; електрод порівняння – Ag/AgCl. Поверхню стрічки очищали дистильованою водою та ізопропанолом. Потенціодинамічні поляризаційні криві знімали зі швидкістю 50 мВ/с. Для визначення параметрів E_{corr}, j_{corr} використовували рівняння Тафеля шляхом аналізу відповідних ділянок кривих. Для припасування результатів ЕІС використовували еквівалентну схему (рис. 1) [14].

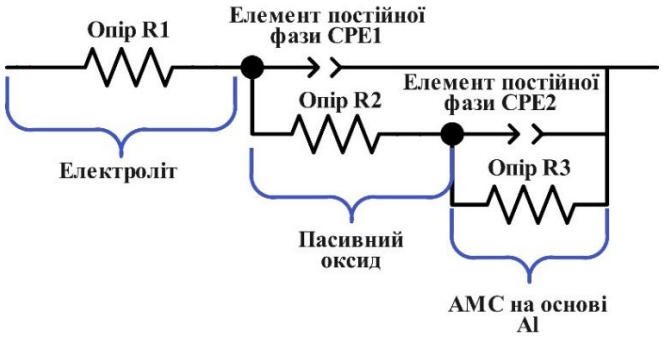


Рис. 1. Модель еквівалентної електричної схеми для припасування результатів ЕІС [14]
Fig. 1. Equivalent electrical circuit model for fitting EIS results [14]

З ДСК-кривих за швидкості нагріву (β) 20 К/хв (рис. 2), попередньо проінтегрувавши та за дотичними, визначено температури фазових переходів у зразку АМС $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$. Термообробку виконували за температур T_1 = 661 К, T_2 = 677 К, T_3 = 686 К упродовж 2 хв (в атмосфері повітря).

СЕМ дослідження поверхні сплавів проводили з використанням мікроскопа VEGA3 TESCAN, який оснащений вбудованим енергодисперсійним рентгенівським мікроаналізатором (EDX).

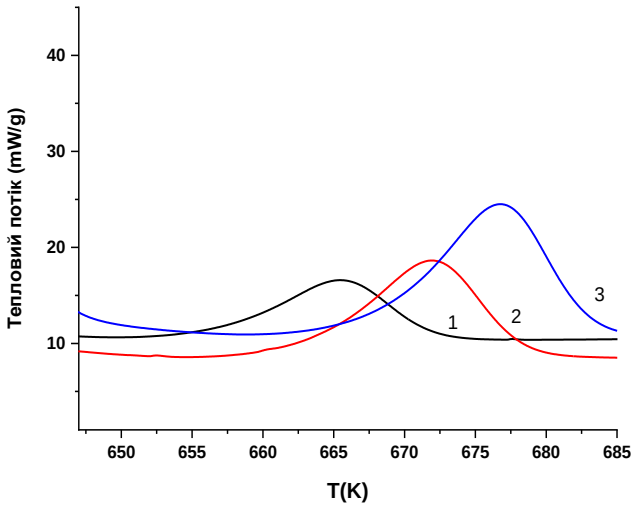


Рис. 2. ДСК-криві АМС $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ за різних швидкостей нагріву:
10 К/хв (*1*); 15 К/хв (*2*); 20 К/хв (*3*)
Fig. 2. DSC curves of AMA $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ at different heating rates:
10 K/min (*1*); 15 K/min (*2*); 20 K/min (*3*)

3. Результати досліджень та їх обговорення

Досліджено зміну електрохімічних характеристик аморфного сплаву внаслідок його термомодифікації у водному розчині 0,3 % NaCl. Для $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ (рис. 3) показано початок процесу визначення потенціалу, де простежується зміна потенціалу електрода на 0,2 В, що свідчить про високу розвинутість поверхні АМС внаслідок відпалу.

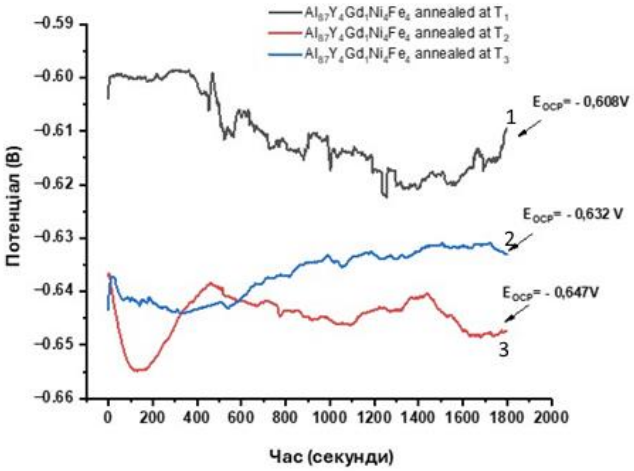


Рис. 3. Усталення потенціалу АМС $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$, відпаленого при T_1 = 661 К (*1*);
T_2 = 677 К (*2*); T_3 = 686 К (*3*) у 0,3 % водному розчині NaCl
Fig. 3. Determination of the potential of $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ AMA annealed at T_1 = 661 K (*1*);
T_2 = 677 K (*2*); T_3 = 686 K (*3*) in 0.3 % aqueous NaCl solution

Корозійну тривкість сплаву $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ визначають пасивною оксидною плівкою, що утворюється на його поверхні (рис. 4, табл. 1). Оксидна плівка Al_2O_3 нестійка у воді. Зазвичай вона перетворюється на AlOOH або $Al(OH)_3$, яка має вищу стабільність, ніж плівка Al_2O_3. Відбувається ріст плівки у воді у дві стадії за рівняннями:

$$Al_2O_3 + H_2O \rightarrow 2AlOOH \rightarrow AlOOH + H_2O \rightarrow Al(OH)_3.$$

За наявності натрій хлориду алюміній гідроксид перетворюється на алюміній гідроксид хлорид ($Al_2(OH)_5Cl{\cdot}2H_2O$) за рівнянням:

$$2Al(OH)_3 + 2H_2O + Cl^- \rightarrow Al_2(OH)_5Cl \cdot 2H_2O + OH^-.$$

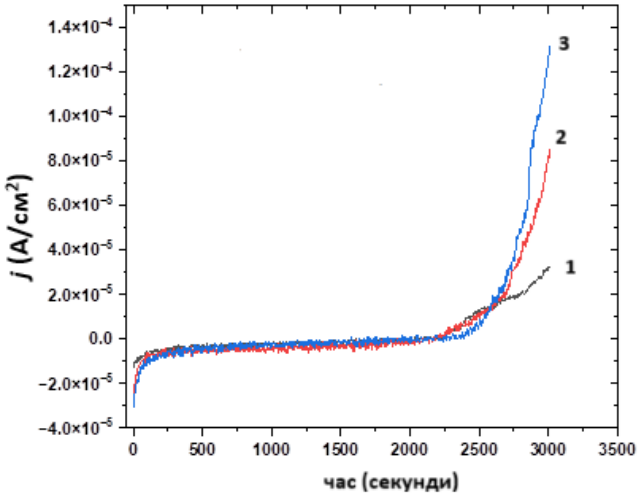


Рис. 4. Зміна густини струму внаслідок електрохімічної реакції АМС $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$, відпаленого при T_1 = 661±2 К (*1*); T_2 = 677±2 К (*2*); T_3 = 686±2 К (*3*) у 0,3 % водному розчині NaCl

Fig. 4. Change in current density due to electrochemical reaction of $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ AMA, annealed at T_1 = 661±2 K (*1*); T_2 = 677±2 K (*2*); T_3 = 686±2 K (*3*) in 0.3 % aqueous NaCl solution

У випадку модифікованих термообробкою зразків сплаву $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ простежується деякий зсув потенціалів корозії в анодну сторону і зниження струмів корозії (табл. 1).

Таблиця 1

Основні характеристики корозії АМС $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ після термообробки при T_1 = 661 К, T_2 = 677 К, T_3 = 686 К у 0,3 % розчині NaCl

Table 1

Main characteristics of corrosion of $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ AMA after heat treatment at T_1 = 661 K, T_2 = 677 K, T_3 = 686 K in 0.3 % NaCl solution

Температура відпалу, К	$-E_{кор}$, В	$j_{кор}$, А/см^2 ×10^8
вихідний	0,64	1,40
661	0,53	0,41
677	0,58	1,47
686		0,003

Результати вольтамперометричних досліджень корелюють з результатами, отриманими методами ЕІС (рис. 5, табл. 2). Зокрема, параметр n є мірою неоднорідності, шорсткості та пористості поверхні електрода. Коротка термообробка протягом 2 хв при T = 677±2 K призводить до ущільнення плівки (n_1 = 0,86) порівняно з термообробкою при T = 661±2 K (n_1=0,18). Опір переносу заряду стабільно малий ((0,0009~3,70) 10^3 Ом·см²), що свідчить про зниження захисних властивостей пасивуючих шарів. Зміна значення n_2 від 0,9 до 1,0 вказує на формування тонкої пористої поверхні після відпалу. Таким чином, результати ЕІС показують, що коротка термообробка підвищує шорсткість і ущільнює поверхневу плівку.

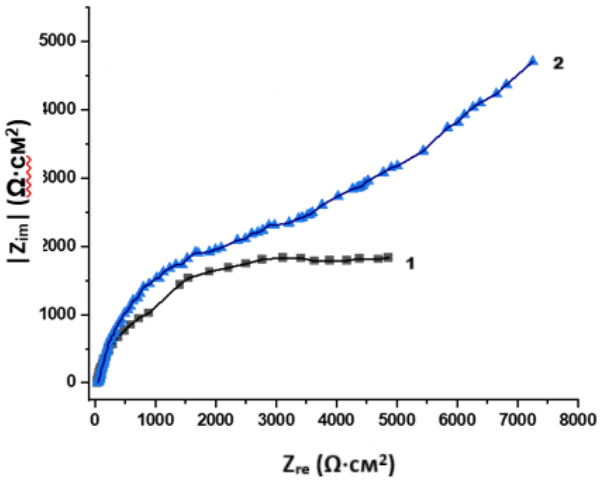


Рис. 5. Експериментальні діаграми Найквіста АМС $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$, термообробленого при T_1 = 661±2 K (*1*); T_2 = 677±2 K (*2*) у 0,3 % розчині NaCl
Fig. 5. Experimental Nyquist diagrams of AMC $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$, heat-treated at T_1 = 661±2 K (*1*), T_2 = 677±2 K (*2*) in 0.3 % aqueous NaCl solution

Таблиця 2

Електрохімічні параметри, отримані внаслідок припасування результатів ЕІС у 0,3 % розчині NaCl для АМС $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$

Table 2

Electrochemical parameters obtained as a result of fitting the EIS results in 0.3 % aqueous NaCl solution for AMA $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$

Температура відпалу, K	R_1, Ом·см²	R_2, Ом·см²	$CPE_1 \cdot 10^{-5}$ Ом$^{-1}$·см$^{-2}$	n_1	R_3, Ом ·см²	$CPE_2 \cdot 10^{-3}$ Ом$^{-1}$·см$^{-2}$	n_2
вихідний	12,40	56,9	5,20	0,69	45 200	0,017	0,89
661	4,70	40,73	18,16	0,18	14 642	0,001	0,91
677	53,5	57,9	5,05	0,86	6 204	0,300	1,05

Із досліджень поверхні АМС $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ після термообробки впродовж 2 хв для зразка, відпаленого при T_1 = 661 К (рис. 6), на ділянці 1 простежується утворення, ймовірно, змішаного оксиду, що містить алюміній та залізо. Це підтверджують результати енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX).

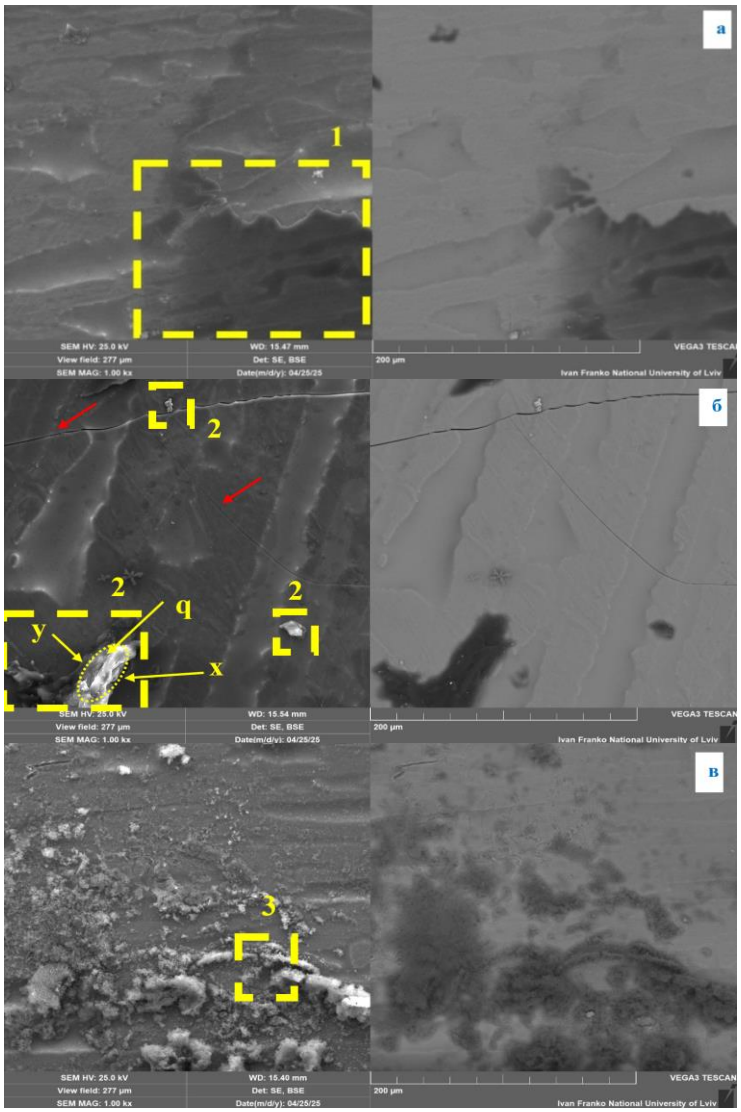


Рис. 6. СЕМ мікрофотографії корозійних шарів після електрохімічних процесів в 0,3 % розчині NaCl АМС $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$, відпалених за температур T_1 = 661 К (*а*); T_2 = 677 К (*б*); T_3 = 686 К (*в*)

Fig. 6. SEM micrographs of corrosion layers after electrochemical processes in 0.3 % NaCl solution of $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ AMA, annealed at temperatures T_1 = 661 K (*a*); T_2 = 677 K (*b*); T_3 = 686 K (*c*)

Для зразка, відпаленого при T_2 = 677 К (рис. 6, *б*), простежується утворення інтерметалічних сполук на поверхні саме на ділянках 2, які, ймовірно, є однаковими за своїм хімічних складом. Варто зазначити, що EDX–аналіз (табл. 3) в ділянці *x* показує область, збагачену такими елементами, як Ni, Fe і Gd, а область *q* – як Y, Gd, Ni. Саме за цієї температури відпалу утворюються тріщини на поверхні сплаву (позначені червоною стрілкою). Зразок, відпалений при T_3 = 686 К (рис. 6, *в*), характеризується високим вмістом кисню та зменшенням в два рази алюмінію та ітрію, що може свідчити про утворення нанокристалічної структури $YAlO_3$ на поверхні [15].

Таблиця 3

Вміст (ат. % ± 0,05 %) компонентів на контактній поверхні відпалених АМС $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ за результатами EDX

Table 3

Content (at. % ± 0.05 %) of components on the contact surface of annealed $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ AMA according to EDX results

Температура відпалу, К	Вміст елементів ат. %							
	Al	Y	Gd	Ni	Fe	O	Na	Cl
661	62,00	3,32	0,78	3,27	3,43	26,16	0,97	0,06
677	77,95	3,45	0,91	3,65	3,69	9,82	0,36	9,82
686	37,91	1,83	0,50	1,98	2,14	51,61	3,97	0,06

4. Висновки

Проведено короткотривалий (2 хв) відпал аморфного стрічкового сплаву $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ за температур 661, 677 та 686 К, визначених методом ДСК. Термообробка приводить до зміни електрохімічних параметрів сплаву у 0,3 % розчині NaCl.

З’ясовано, що зі зростанням температури відпалу підвищуються значення опору пасивної плівки та опору передачі заряду, що свідчить про формування захисних оксидних шарів на поверхні сплаву.

Пасивна плівка, яка формується на поверхні сплаву, є неоднорідною, має складну структуру та містить домішки інтерметалічних фаз і змішаних оксидів, що підтверджено СЕМ та EDX-аналізом.

Термообробка зразків приводить до зміни морфології поверхні та розподілу легуючих елементів (Ni, Fe, Gd, Y), що суттєво впливає на корозійну тривкість матеріалу.

5. Подяка

Подані результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (номер державної реєстрації держбюджетної теми: 0123U101830 “Нанокристалізація аморфних сплавів на основі кобальту: кінетика, властивості, застосування”).

1. *Wang Z., Wang X., Xu C., Zhao Y., Qu X.* Hybrid nanostructured aluminum alloy with super-high strength // NPG Asia Mater. 2015. Vol. 7. P. 1–8. DOI: https://doi.org/10.1038/am.2015.129
2. *Ruta B., Pineda E., Evenson, Z.* et al. Relaxation processes and physical aging in metallic glasses // J. Phys. Condens. Matter. 2017. Vol. 29. Art. 503002. DOI: https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa9964
3. *Ma H., Cheng X., Li Y., Chen S.* Impedance investigation of the anodic iron dissolution in perchloric acid solution // Corros. Sci. 2002. Vol. 44, No. 6. P. 1177–1191.
4. *Warski T., Kolano-Burian A., Garstka K., Nabialek M., Jeż B.* Influence of Cu content on structure and magnetic properties in $Fe_{86-x}Cu_xB_{14}$ alloys // Materials. 2020. Vol. 13. Art. 1451. DOI: https://doi.org/10.3390/ma13061451
5. *Lashgari H. R., Wang G., Xu J., Zhang Y., Zhang H. F., Li J. S.* Thermal stability, dynamic mechanical analysis and nanoindentation behavior of FeSiB(Cu) amorphous alloys // Mater. Sci. Eng.: A. 2015. Vol. 626. P. 480–499. DOI: https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.097
6. *Lazanas A. Ch., Prodromidis M. I.* Electrochemical Impedance Spectroscopy–A Tutorial // ACS Meas. Scie. Au. 2023. Vol. 3, No. 3. P. 162–193. DOI: https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070
7. *Pajkossy T., Jurczakowski R.* Electrochemical impedance spectroscopy in interfacial studies // Curr. Opin. Electrochem. 2017. Vol. 1, No. 1. P. 53–58. DOI: https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.01.006
8. *Chen M. A., Lu X. B., Guo Z. H., Huang R.* Corrosion behavior of metallic glasses: A review // Corros. Sci. 2011. Vol. 53. P. 27–93. DOI: https://doi.org/10.1007/BF01113569
9. *Mischler S., Munoz A. I.* Tribocorrosion // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. 2016. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13424-9
10. *Gu J.-L., Lu S.-Y., Shao Y., Yao K.-F.* Corrosion resistance of metallic glass in marine environments // Corros. Sci. 2021. Vol. 178. Art. 109078.
11. *Louzguine-Luzgin D. V., Ketov S. V., Trifonov A. S., Churymov A. Yu.* Surface structure and properties of metallic glasses // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 742. P. 512–517. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.290
12. *Nizameiev M., Hertsyk O., Boichyshyn L.* Physicochemical properties of amorphous and nanocrystalline alloys: Structure, physical-mechanical and corrosion properties of amorphous and nanocrystalline iron-based alloys. LAP Lambert Academic Publishing, 2022. 292 p.
13. *Hertsyk O. M., Kovbuz M. O., Pereverzeva T. H., Borysyuk A. K.* et al. Influence of heat treatment and variable magnetic fields on the chemical resistance of amorphous alloys based on iron // Mater. Sci. 2014. Vol. 50, Iss. 3. P. 454–460. DOI: https://doi.org/10.1007/s11003-014-9742-3
14. *Khrushchyk Kh., Chava M., Pihel V., Kubisztal Ju.* et al. Corrosion resistance of thermomodified amourphous alloy $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ in the temperature range 624–643 K // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. 2025. Vol. 78. P. 236–243. DOI: https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2025.78.236

15. *Gatzen C., Mack D. E., Guillon O., Vaben R.* $YAlO_3$ – A Novel Environmental Barrier Coating for Al_2O_3/Al_2O_3-Ceramic Matrix Composites // Coatings. 2019. Vol. 9, Iss. 10. Art. 609. DOI: https://doi.org/10.3390/coatings9100609

EFFECT OF SHORT-TERM ANNEALING ON THE ELECTROCHEMICAL STABILITY OF THE AMORPHOUS ALLOY $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$

Kh. Khrushchyk[1, 2], M. Chava[1], V. Pihel[1], O. Hertsyk[1*], Yu. Kulyk[1], L. Boichyshyn[1]

[1]Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
[*]e-mail: oksana.hertsyk@lnu.edu.ua;

[2]University of Silesia in Katowice, Institute of Materials Engineering, 75 Pulku Piechoty Str., 1A, 41-500 Chorzow, Poland

Thermal modification of AMA, which is carried out for the purpose of structural relaxation or partial crystallization, affects their physicochemical properties, in particular, corrosion resistance. After heat treatment, when the temperature reaches the crystallization point, phase transformations begin in the AMC, forming nanocrystalline grains.

This leads to a decrease in the corrosion potential, which is due to the appearance of heterogeneous phases, between which internal galvanic pairs can form, as well as an increase in the corrosion current, since newly formed grain boundaries and crystal lattice defects become active zones of anodic dissolution.

Electrochemical studies of corrosion processes occurring in aluminum-based AMA after their thermal modification are important. In this case, it is important to establish the relationship between structural changes in the sample caused by heat treatment and the electrochemical behavior of the alloy in aggressive environments. The results obtained will contribute to the development of optimized heat treatment regimes to preserve or improve the corrosion resistance of AMC for their further practical application.

A short-term (2 min) annealing of the amorphous ribbon alloy $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ was performed at the temperatures of the third stage of crystallization, determined by the DSC method. Heat treatment leads to a change in the electrochemical behavior of the alloys in a 0.3 % NaCl solution. It was found that with increasing annealing temperature, the values of passive film resistance and charge transfer resistance increase, which indicates the formation of protective oxide layers on the alloy surface.

The passive film formed on the alloy surface is heterogeneous, has a multilayer structure, and contains impurities of intermetallic phases and mixed oxides, which is confirmed by SEM and EDX analysis.

Heat treatment of samples leads to changes in the surface morphology and distribution of alloying elements (Ni, Fe, Gd, Y), which significantly affects the corrosion resistance of the material.

Keywords: amorphous alloy, aluminum, heat treatment, electrochemical properties.

Стаття надійшла до редколегії 14.11.2025
Після доопрацювання 20.01.2026
Прийнята до друку 12.02.2026
Оприлюднена онлайн 29.05.2026