

УДК 544:138

**ВПЛИВ ДОДАТКІВ ЗАЛІЗА НА КОРОЗІЙНУ ТРИВКІСТЬ  
АМОРФНОГО МЕТАЛЕВОГО СПЛАВУ  $Al_{87}Gd_5Ni_8$** *Л. БОЙЧИШИН, Ю. КУБІШТАЛЬ, А. БУДНЬОК, М. КОВБУЗ**Львівський національний університет ім. Івана Франка*

На основі результатів вольтамперометричних досліджень показано, що часткове заміщення нікелю на 4 at. % заліза в аморфному сплаві  $Al_{87}Gd_5Ni_8$  призводить до зниження струмів корозії, підвищення опору поляризації, що дає підставу стверджувати про вищу корозійну тривкість АМС  $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ . Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії вивчено тривкість і захисну здатність пасивувальних оксидних шарів на АМС-електродах в 0,1 М розчині NaCl. Підібрано імпедансну модель утворення межі поділу оксид–0,1М NaCl і АМС–0,1М NaCl. Виявлено, що на межі оксидна плівка–0,1 М NaCl протікають активні дифузійні окисно-відновні реакції, які описує елемент Варбурга. Розраховані коефіцієнти дифузії аніонів розчину в поверхневий оксидний шар. Показано, що зі збільшенням часу електрохімічної реакції в 0,1 М NaCl дифузія зменшується через ущільнення поверхневих кисневмісних шарів.

**Ключові слова:** *аморфний металевий сплав, корозія, електрохімічна імпедансна спектроскопія, пасивувальний оксидний шар.*

Якісна відмінність аморфних металевих сплавів (АМС) від кристалічних зумовлює їх особливу взаємодію з агресивними середовищами, а отже, розширює застосування у специфічних умовах. Наприклад, аморфні сплави на основі Fe, Ni, Co з додатками хрому мають високу антикорозійну тривкість у вологому повітрі, морській воді, кислотах, розчинах солей. Вони стійкі проти усіх видів корозії: загальної, місцевої, точкової та корозії під напругою [1, 2]. Легкі і досить інертні у різних середовищах алюмінієві аморфні сплави використовують як імплантанти у медицині і біотехніці, авіапромисловості [3]. Змінюючи склад сплаву, можна розширити синтез нових АМС і сфер їх застосування [4]. Безсумнівно, для цього необхідно всебічно вивчити властивості АМС, зокрема корозійні. Мета цієї праці – дослідити вплив додатків феруму на формування ущільнених захисних поверхневих шарів аморфних сплавів на основі алюмінію у 0,1 М розчині NaCl.

**Матеріали і методика експерименту.** Вивчено АМС  $Al_{87}Gd_5Ni_8$  та  $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$  у вигляді стрічки товщиною 40  $\mu m$ , шириною 20 mm, виготовлені методом спінінгування на охолоджену підкладку.

Щоб сповільнити корозійні процеси під дією агресивних іонів хлору, електрохімічні дослідження АМС-електродів виконували в 0,1 М водному розчині NaCl [5], використовуючи трьохелектродну систему, в якій робочий електрод – пластинка з випробувального аморфного матеріалу площею 1  $cm^2$ , електрод порівняння – каломелевий (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl<sub>нас.</sub>), а допоміжний – платиновий площею 5,4  $cm^2$ . З допомогою системи Autolab контролювали встановлення стаціонарного значення потенціалу поверхні за розімкненого зовнішнього електричного кола в термостатованій комірці при  $293 \pm 0,5$  К. Вольтамперометричні дослідження виконували в потенціодинамічному режимі. Вольтамперні (ВА) криві знімали від стаціонарного значення потенціалу поверхні в 0,1 М NaCl зі швидкістю розгортки

потенціалу 20 mV/s у діапазоні від  $-1,2$  до  $-0,1$  V. Опір переносу заряду через межу АМС  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  або  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$ –0,1 М розчин NaCl вивчали методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС). Електрохімічні властивості оксидних шарів, утворених внаслідок поляризації АМС-електрода при  $E_{\text{согг.}}$  досліджували методом ЕІС у частотному діапазоні від 10 kHz до 0,1 Hz. Реальну та уявну компоненти імпедансних залежностей аналізували за допомогою програмного забезпечення Autolab. За експериментальними результатами встановлювали еквівалентні електричні схеми корозійних систем та оцінювали будову подвійного електричного шару (ПЕШ). Морфологію самочинно створених оксидних шарів вивчали методом сканівної електронної мікроскопії. Мікрофотографії поверхні стрічки аморфного сплаву одержували з допомогою електронного мікроскопа JEM 3010.

**Результати та їх обговорення.** Як виявилось, самочинно створені поверхневі захисні шари на АМС  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  хімічно та структурно неоднорідні з дірковими дефектами (рис. 1). Елементний аналіз показав, що в темносірих ділянках (рис. 1, точки 1, 3) вміст Gd та Ni вищий. Після часткової заміни Ni на 4 at.% Fe окиснена поверхня АМС стає одноріднішою. Пасивувальні шари на сплаві  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  однорідні і менш дефектні. Вміст Gd в поверхневих шарах сплаву, легованого Fe, зростає вдвічі (рис. 2). При цьому дефекти захисних шарів змінюють потенціометричні характеристики АМС-електродів.

Рис. 1. Мікрофотографії самочинно окисненої в повітрі ювенільної поверхні АМС  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  (a) та  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  (b): 1–4 – точки, в яких визначали елементний склад; точка 3 – дірковий дефект з порушенням оксидного шару.

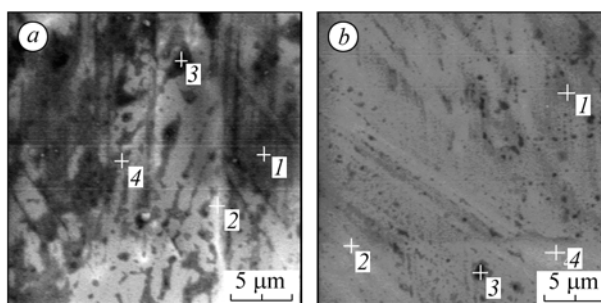


Fig. 1. Micrographs of the spontaneous air oxidation of juvenile surface of amorphous metal alloys (AMA)  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  (a) and  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  (b): 1–4 points at which element composition was determined; point 3 – the hole defect with the oxide layer breaking .

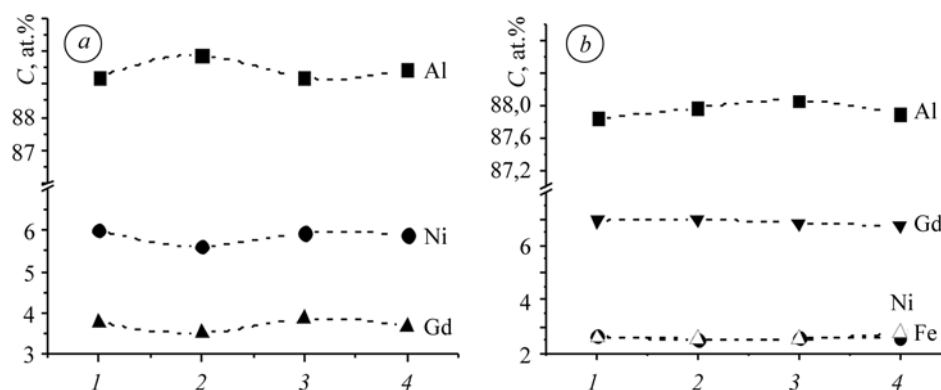


Рис. 2. Атомний відсотковий вміст металів на ювенільній поверхні АМС  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  (a) та  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  (b) в точках 1–4 (див. рис. 1).

Fig. 2. Atomic percentage of the metals on the juvenile surface of AMA  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  (a) and  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  (b) at points 1–4 (see Fig. 1).

Аморфний сплав на основі Al з додатками Gd і Ni досить активно взаємодіє з агресивним середовищем (рис. 3). Зокрема, початковий потенціал сплаву  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  становить  $-0,775\text{ V}$ , після  $\sim 2,5\text{ h}$  потенціал поверхні в результаті оксидних процесів набуває додатнішого значення  $-(0,50\dots 0,52)\text{ V}$ . Стационарний потенціал встановлюється плавно впродовж  $12\text{ h}$ , що зумовлено внеском мікрогальванопар поверхні сплаву.

Часткова заміна Ni на Fe у сплаві  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  призводить до зсуву потенціалу електрода в анодний бік. Тобто початковий потенціал сплаву  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  становить  $-0,575\text{ V}$ . На його потенціограмах помітні чіткі екстремуми, що свідчать про перебудову та зміну складу мікрогальванопар [6]. Однак врешті-решт контакт сплаву  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  з водним розчином натрій хлориду впродовж  $11\text{ h}$  стабілізує потенціал. Кінцеві стабільні значення потенціалів поверхні обох сплавів становлять  $-0,52$  та  $-0,47\text{ V}$ , відповідно, хоч початкові відрізнялись на  $200\text{ mV}$ .

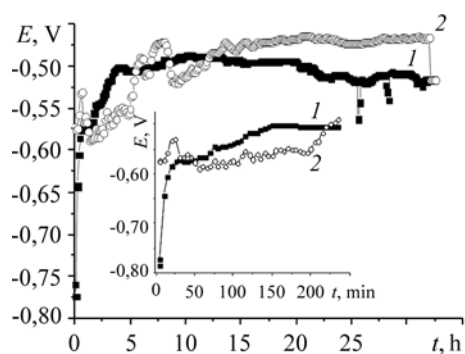


Рис. 3. Потенціометричні криві АМС-електродів  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  (1) або  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  (2) в  $0,1\text{ M}$  розчині натрій хлориду.

Fig. 3. Potentiometric curves for AMA-electrodes  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  (1) and  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  (2) in the  $0.1\text{ M}$  NaCl aqueous solution.

Потенціали корозії АМС  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  знаходяться в межах  $-(0,61\dots 0,63)\text{ V}$ , струми корозії зменшуються зі збільшенням тривалості поляризації ( $\tau$ ) електрода до  $200\text{ s}$  від  $8,3 \cdot 10^{-7}$  до  $4,1 \cdot 10^{-7}\text{ A/cm}^2$  (рис. 4, табл. 1). Вольтамперометрично зафіксована широка горизонтальна ділянка ( $\Delta E = 0,4\text{ V}$ ) (рис. 4, крива 1) підтверджує присутність поверхневої пасиваційної плівки на АМС. Це свідчить про антикорозійну тривкість АМС-електродів  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  порівняно з кристалічними аналогами на основі алюмінію [6].

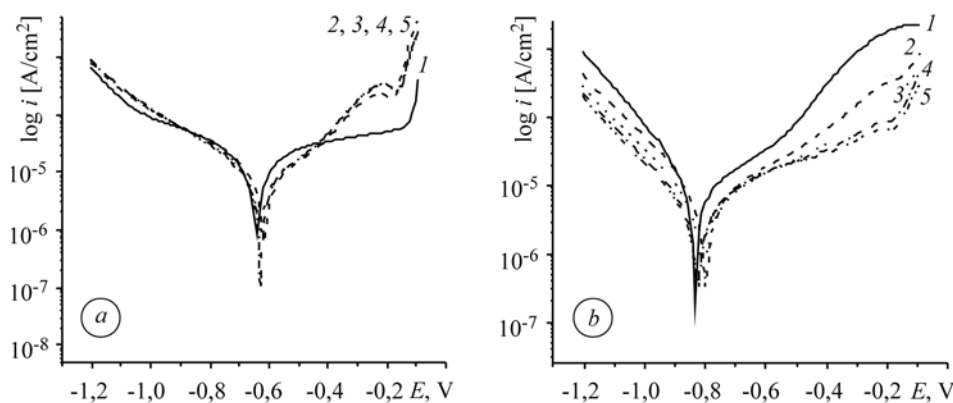


Рис. 4. Вольтамперні криві АМС-електродів  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  (a) та  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  (b) в  $0,1\text{ M}$  NaCl за різної тривалості поляризації електрода: 1 –  $40\text{ s}$ ; 2 –  $80$ ; 3 –  $120$ ; 4 –  $160$ ; 5 –  $200\text{ s}$ .

Fig. 4. Voltammograms for AMA-electrodes  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  (a) та  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  (b) in the  $0.1\text{ M}$  NaCl aqueous solution at different time of the electrode polarization: 1 –  $40\text{ s}$ ; 2 –  $80$ ; 3 –  $120$ ; 4 –  $160$ ; 5 –  $200\text{ s}$ .

**Таблиця 1.** Імпедансні характеристики АМС у водному розчині 0,1 М NaCl

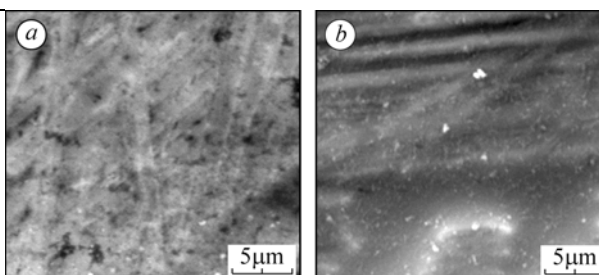
Час електро-хім. реакції, min	$R_s, \Omega$	$R_{ct} \cdot 10^{-3}, \Omega$	$C_{dl} \cdot 10^5, F/cm^2$	$n$	$R_f$	$d, nm$
<b>Al<sub>87</sub>Gd<sub>5</sub>Ni<sub>8</sub></b>						
3	43,4	5,13	0,2	0,8752	9,93	4,45
6	44,7	15,2	6,6	0,8606	3,30	13,4
15	28,1	45,7	3,25	0,8783	1,62	27,2
30	24,4	66,2	2,28	0,8635	1,14	38,8
60	24,3	139,2	1,60	0,8391	0,80	55,3
<b>Al<sub>87</sub>Gd<sub>5</sub>Ni<sub>4</sub>Fe<sub>4</sub></b>						
3	14,5	140,9	0,05	0,8793	0,025	177,1
6	13,7	233,0	0,05	0,8706	0,026	169,3
15	15,9	303,8	0,06	0,8692	0,028	156,4
30	15,8	294,7	0,06	0,8648	0,028	155,9
60	15,1	297,9	0,06	0,8546	0,028	153,7

Подальша поляризація електрода спричиняє повторну активацію поверхні АМС Al<sub>87</sub>Gd<sub>5</sub>Ni<sub>8</sub>, про що свідчить стрімкіший нахил ВА кривих, а також поява максимуму в інтервалі потенціалів  $-(0,3...0,2)$  V, який відповідає перепасивації поверхні сплаву. Стрімкий нахил ділянок ВА кривих за потенціалів  $-(0,2...0,1)$  V є наслідком дифузії іонів Cl<sup>-</sup> через дефекти захисних шарів та утворення пітингів [7] на поверхні сплаву.

Атоми феруму в сплаві Al<sub>87</sub>Gd<sub>5</sub>Ni<sub>4</sub>Fe<sub>4</sub> спричиняють зсув потенціалів корозії у катодний бік, що вказує на термодинамічно вигідніше окиснення поверхні. Струми корозії менші, ніж для сплаву Al<sub>87</sub>Gd<sub>5</sub>Ni<sub>8</sub>, опір поляризації зростає до  $(14...16) \cdot 10^3 \Omega \cdot cm^2$ , що пов'язано з кращою ізоляційною здатністю оксидних шарів, які зумовлюють вищу корозійну тривкість сплаву. Електрохімічні процеси в обох сплавах помітно змінюють мікроскопічний рельєф поверхні проти ювенільної. З мікрофотографій (див. рис. 1 і 5) можна зробити висновок, що внаслідок електрохімічних процесів глибокі дефекти поверхні АМС Al<sub>87</sub>Gd<sub>5</sub>Ni<sub>8</sub> та Al<sub>87</sub>Gd<sub>5</sub>Ni<sub>4</sub>Fe<sub>4</sub> в 0,1 М NaCl дещо згладжуються, хоч покрив не стає однорідним.

Рис. 5. Мікрофотографії поверхні АМС Al<sub>87</sub>Gd<sub>5</sub>Ni<sub>8</sub> (а) та Al<sub>87</sub>Gd<sub>5</sub>Ni<sub>4</sub>Fe<sub>4</sub> (b) після корозії в 0,1 М NaCl.

Fig. 5. Micrographs of the surface of АМА Al<sub>87</sub>Gd<sub>5</sub>Ni<sub>8</sub> (a) and Al<sub>87</sub>Gd<sub>5</sub>Ni<sub>4</sub>Fe<sub>4</sub> (b) after corrosion in the 0.1 М NaCl aqueous solution.



Щільність оксидних покривів контролювали методом ЕІС [8, 9] (рис. 6). Окиснювальний процес моделювали за електричною еквівалентною схемою, що містить опір розчину  $R_s$ , опір переносу заряду  $R_{ct}$  через межу поділу фаз та ємність ПЕШ  $C_{dl}$  і характеризує межу поділу системи АМС–електроліт та оксидний шар–електроліт (рис. 7а). Наведені (табл. 2) імпедансні характеристики, які відповідають найпростішій змодельованій межі поділу АМС–електроліт.

Встановлено (табл. 2), що зі збільшенням тривалості електрохімічної реакції опір переносу заряду зростає від  $5,13 \cdot 10^3$  до  $139 \cdot 10^3 \Omega$ , відповідно ємність ПЕШ зменшується до  $1,6 \cdot 10^{-5} F/cm^2$ . Легування АМС Al<sub>87</sub>Gd<sub>5</sub>Ni<sub>8</sub> 4% Fe підвищує опір переносу заряду через межу поділу АМС–0,1 М NaCl до  $297,9 \cdot 10^3 \Omega$ , відповідно ємність ПЕШ різко зменшується до  $5,0 \cdot 10^{-7} F/cm^2$ . За результатами імпедансних

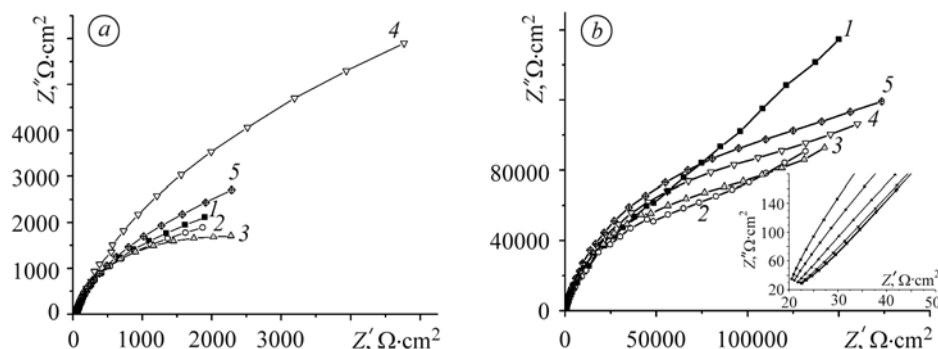


Рис. 6. Криві Неквіста АМС  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  (a) та  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  (b) в 0,1 М NaCl за різної тривалості (в min) електрохімічних реакцій: 1 – 3; 2 – 6; 3 – 15; 4 – 30; 5 – 60.

Fig. 6. Nyquist plot for AMA  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  (a) and  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  (b) in 0.1 M NaCl at different (min) electrochemical reaction time: 1 – 3; 2 – 6; 3 – 15; 4 – 30; 5 – 60.

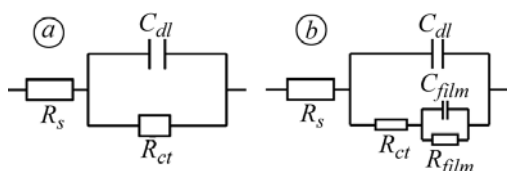


Рис. 7. Еквівалентні електричні схеми,

які описують межу поділу фаз:

a – аморфний сплав–0,1 М NaCl;

b – оксидна плівка, аморфний сплав–0,1 М

водний розчин NaCl;  $R_s$  – опір розчину;

$R_{film}$  та  $C_{film}$  – опір та ємність оксидної

плівки;  $R_{ct}$ ,  $C_{dl}$  – опір та ємність ПЕШ

на межі АМС–0,1 М NaCl.

Fig. 7. Equivalent electric circuits which describe the interface: a – amorphous alloy–0.1 M NaCl aqueous solution; b – oxide film, amorphous alloy–0.1 M NaCl aqueous solution;  $R_s$  – resistance of the solution;  $R_{film}$  and  $C_{film}$  – resistance and capacity of the oxide film;  $R_{ct}$  and  $C_{dl}$  – resistance and capacity of a double layer on the interface amorphous alloy–0.1 M NaCl aqueous solution.

досліджень розраховано товщину межі переносу заряду  $d$ :  $C_{dl} = \epsilon\epsilon_0(S/d)$ , де  $S = 1 \text{ cm}^2$ ,  $\epsilon = 10$  (діелектрична проникність алюмінію),  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-14} \text{ F/cm}$  (вакуумна діелектрична константа) [10]. Загальна товщина  $d$  зарядженої межі з тривалістю електрохімічної реакції збільшується у 12,5 рази (табл. 2) і через 60 min становить 55,3 nm. Для АМС  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  товщина  $d$  зарядженої межі вже на початку електрохімічного процесу досягає 177 nm і впродовж 60 min ущільнюється до 153 nm. Це підтверджує коефіцієнт шершавості оксидного покриття  $R_f$ , який залишається практично сталим у часі і становить 0,028. Якщо товщина оксидного шару  $< 100 \text{ nm}$ , то основний внесок у процеси на межі електрод–розчин фарадеївського струму. Оскільки товщина зарядженого шару в АМС  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  є більша ніж 100 nm (табл. 2), то заряджений шар розділено на дві межі поділу: оксидний шар–0,1 М NaCl та АМС–0,1 М NaCl. Тому у найпростішу електричну схему (рис. 7a) вводимо додаткове електричне коло, що містить ємність ( $C_{film}$ ) і опір ( $R_{film}$ ) оксидного шару. Обрали модель, яку описує електрична схема  $R_s[(R_{film}C_{film})(R_{ct}C_{dl})]$  з паралельним з'єднанням опорів (рис. 7b), де  $R_s$  – опір розчину;  $C_{film}$  – ємність;  $R_{ct}$  – опір ПЕШ на межі АМС–0,1 М водний розчин NaCl;  $C_{dl}$  – ємність ПЕШ АМС–0,1 М водний розчин NaCl (рис. 7b). На дифузію аніонів в однорідному просторово обмеженому шарі [11] вказує прямулінійна ділянка кривих Неквіста за високих частот, нахилена під кутом біля  $45^\circ$  (рис. 7b) і описана елементом Варбурга ( $R_{film}C_{film}$ ). Похибка вибору змодельованої електричної схеми становить  $\sim 5 \cdot 10^{-2} \%$ , що з високою ймовірністю пояснює внесення у схему елемента Варбурга. Із приростом коефіцієнта шершавості поверхневих шарів збільшується проникність компонентів

агресивного середовища до металевої поверхні і значення  $R_{ct}$  зменшуються. Наведено (табл. 3) результати імпедансних досліджень, розраховані за схемою на рис. 7b.

**Таблиця 2. Електрохімічні параметри системи АМС  $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4-0,1M NaCl$**

$\tau$ , min	$R_s$ , $\Omega$	$R_{ct} \cdot 10^{-3}$ , $\Omega$	$C_{dl} \cdot 10^6$ , F/cm <sup>2</sup>	$R_f$	$d$ , nm	$R_{film} \cdot 10^{-3}$ , $\Omega$	$C_{film} \cdot 10^6$ , F/cm <sup>2</sup>	$R_f$	$d$ , nm
3	12,4	452	1,73	0,087	52,0	56,9	0,52	0,029	150
6	16,3	230	3,56	0,180	24,5	96,0	0,71	0,035	124
15	17,5	318	2,57	0,129	34,4	94,0	0,87	0,044	102
30	17,1	470	1,64	0,082	53,7	67,0	1,09	0,055	81
60	16,6	560	1,24	0,062	71,0	34,0	1,44	0,072	62

Зі збільшенням тривалості електрохімічних процесів товщина оксидно-гідроксидних покривів зменшується від 150 до 62 nm, тобто вони ущільнюються. Залежно від частоти перемінного струму у приелектродному просторі формується дифузійний шар. Процеси окиснення-відновлення на поверхнях електродів пов'язані з дифузією аніонів з (або) в об'єм поруваного оксидно-гідроксидного покриття. У високочастотній області значення опору переносу заряду та ємності ПЕШ малі, що свідчить про порувату і дефектну частини оксидного покриття. За імпедансними параметрами розраховано усереднений коефіцієнт дифузії  $D$  аніонів розчину через оксидний шар [11] (рис. 8).

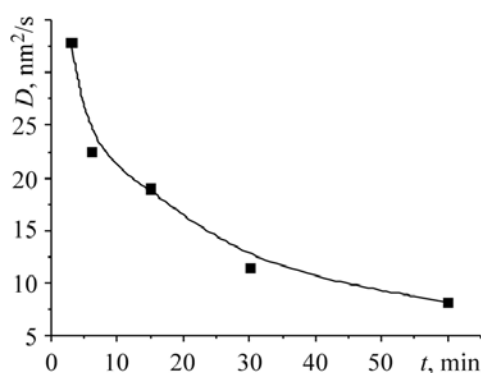


Рис. 8. Усереднений коефіцієнт дифузії аніонів у водному розчині NaCl в оксидному шарі на АМС  $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ .

Fig. 8. The averaged diffusion coefficient of the anions in the NaCl aqueous solution in the oxide layer on  $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$  AMA.

Враховуючи значення енергій утворення  $\Delta G$  поверхневих оксидів та хлоридів (-1582 kJ/mol для  $Al_2O_3$ ; -636 для  $AlCl_3$ ; -1600 для  $Gd_2O_3$ ; -928 для  $GdCl_3$ ; -216 для  $NiO$ ; -740 для  $Fe_2O_3$ ; -1014 для  $Fe_3O_4$ ; -334,27 kJ/mol для  $FeCl_3$ ), можна вважати, що на поверхні АМС з однаковою ймовірністю формуються подібні за структурою оксиди алюмінію та гадолінію [12]. Тому під час утворення структурованих поверхневих оксидів їх кристалічна ґратка не є дефектна. Однак за включення в кристалічну ґратку поверхневих оксидів атомів нікелю з'являються поверхневі дефекти (рис. 1 і 5). Швидкість утворення пасивувальних оксидних шарів можна обґрунтувати значеннями енергії іонізації переходу  $Me^0 \rightarrow Me^+$ , яка для  $Al^0 \rightarrow Al^+$  становить 5,986 eV, для  $Ni^0 \rightarrow Ni^+$  рівна 7,635, для  $Gd^0 \rightarrow Gd^+$  дорівнює 6,12, для  $Fe^0 \rightarrow Fe^+$  становить 7,893 eV та радіусами іонів, які входять в пасивувальні шари:  $Gd^{3+}$  (0,0938 nm),  $Ni^{2+}$  (0,079),  $Fe^{3+}$  (0,073), Al (0,057 nm). Тому можна стверджувати, що найвища енергія іонізації та найнижчий радіус іона  $Fe^{3+}$  уможливають його інтеркаляцію в кристалічну ґратку оксиду Al, зменшуючи її дефекти та ущільнюючи захисний шар.

## ВИСНОВКИ

На основі результатів циклічної вольтамперометрії у 0,1 M NaCl показано, що заміщення нікелю 4% Fe у сплаві  $Al_{87}Gd_5Ni_8$  призводить до зниження струмів корозії, підвищення опору поляризації і дає підставу стверджувати про вищу антикорозійну тривкість АМС  $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ . Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії диференційовано процеси формування оксидних пасивувальних

шарів на АМС-електродах в 0,1 М NaCl. Створено імпедансну модель меж поділу оксидна плівка–0,1 М NaCl та АМС–0,1 М NaCl. Встановлено, що на межі поруватий оксид (АМС  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$ )–0,1 М NaCl відбуваються активні дифузійні окисно-відновні реакції, які описує елемент Варбурга. Легування АМС  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$  4% Fe поліпшує електрохімічні антикорозійні характеристики електрода.

*РЕЗЮМЕ.* На основании результатов вольтамперометрических исследований показано, что частичное замещение никеля 4 at.% Fe в аморфном сплаве  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  приводит к снижению токов коррозии, повышению сопротивления поляризации, которые свидетельствуют о высокой коррозионной стойкости АМС  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$ . Методом электрохимической импедансной спектроскопии изучена стойкость и защитная способность пассивирующихся оксидных слоев на АМС-электродах в 0,1 М водном растворе NaCl. Проведен соответствующий подбор импедансной модели образования границ раздела оксид–0,1М NaCl и АМС–0,1 М NaCl. Показано, что на границе оксидная пленка–0,1 М NaCl протекают активные диффузионные окислительно-восстановительные реакции, характеризующиеся элементом Варбурга. Рассчитаны коэффициенты диффузии анионов раствора в поверхностный оксидный слой. Выявлено, что с увеличением времени электрохимической реакции в 0,1 М NaCl диффузия уменьшается вследствие уплотнения поверхностных кислородсодержащих слоев.

*SUMMARY.* Based on the voltammetry results, it is shown that the partial substitution of nickel by 4% Fe in the amorphous alloy  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  leads to the corrosion currents decrease, increase of the polarization resistance values, that prove the higher corrosion stability of AMA  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$ . Durability and protective ability of passivation oxide layers on AMA-electrodes in 0.1 М NaCl aqueous solution was investigated by the method of electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Impedance model of the formation of the interface oxide–0.1М NaCl and AMA–0.1 М NaCl was adjusted. It is shown that at the interface oxide–0.1М NaCl obtain the active diffusive ox/red reactions, which are characterized by the Varburga element. The diffusion coefficients of the solution ions in the surface oxide layer were calculated. It is shown that with the increase of the electrochemical reaction time in 0.1 М NaCl aqueous solution diffusion decreases due to the compression of the surface oxygen-containing layers.

1. Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminium alloy LY12 / Yu Xingwen, Cao Chunan, Yao Zhiming, et al. // Cor. Sci. – 2001. – 43. – P. 1283–1294.
2. Effect of Gd and Fe doping on magnetic properties of  $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$  amorphous alloy / A. Chrobak, B. Kotur, T. Mika, and G. Hanechok // J. Mag. and Mag. Mat. – 2009. – № 321. – P. 2767–2771.
3. Patermarakis G. and Moussoutzanis K. Interpretation of the promoting effect of sulphate salt additives on the development of non-uniform pitted porous anodic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrolyte by a transport phenomenon analysis theory // Cor. Sci. – 2002. – 44. – P. 1737–1753.
4. Characterization of anodized and sealed aluminium by EIS / J. J. Suay, E. Gimenez, T. Rodriguez, et al. // Ibid. – 2003. – 45. – P. 611–624.
5. Oxygen evolution within barrier oxide films / E. Zhuravlyova, L. Iglesias-Rubianes, A. Pakes et al. // Ibid. – 2002. – 44. – P. 2153–2159.
6. Формування анодних захисних плівок на поверхні аморфного сплаву  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  / Л. М. Беднарьська, О. М. Герцик, М. О. Ковбуз, Б. Я. Котур // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2007. – Спец. вип. № 5. – С. 97–103.
7. Anodic oxidation of Al-Ag Alloys / M. A. Paez, A. Sandoval, Y. Sepulveda, et al. // Cor. Sci. – 2002. – 44. – P. 2857–2863.
8. The structure, morphology and electrochemical impedance study of the passivation layers on the surface of the Co–Fe–Si–B–M amorphous metallic alloys / L. Bednarska, B. Kotur, M. Kovbuz, et al. // J. of Physics. – 2007. – № 79. – P. 12–17.
9. Головин А. М., Потанов В. С. К расчету коэффициента диффузии кислорода в циркониевых сплавах методом растворения оксидной пленки / Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2006. – 47, № 6. – С. 421–424.
10. Corrosion behaviour of solar reflector coatings on AA 2024T3 – an electrochemical impedance spectroscopy study / C. Siva Kumar, V. Shankar Rao, V. S. Raja, et al. // Cor. Sci. – 2002. – 44. – P. 387–393.
11. Electrochemical techniques in corrosion science and engineering / R. G. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith, R. G. Buchheit // Marcel Dekker, Inc. – 2003. – P. 67–91.

Одержано 21.10.2009