

УДК 544.6

**Оксана ГЕРЦИК, Мирослава КОВБУЗ, Лідія БОЙЧИШИН,
Богдан КОТУР, Тетяна ПЕРЕВЕРЗЄВА**

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА АКТИВНІСТЬ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ $Al_{87}Gd_5Ni_8$ І $Al_{87}(Gd,Y)_5(Ni,Fe)_8$ У РОЗЧИНАХ ОСНОВ

*Львівський національний університет імені Івана Франка, хімічний факультет,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com*

Досліджено електрохімічну активність аморфних металевих сплавів (АМС) на основі алюмінію $Al_{87}Gd_5Ni_8$ і $Al_{87}(Gd,Y)_5(Ni,Fe)_8$. Сплави готували методом швидкого гартування (10^5 – 10^7 К/с) з розплаву у вигляді стрічки шириною ~2 см і товщиною ~20 мкм. Внаслідок способу охолодження розплаву розрізняли контактний бік (к), який безпосередньо стикається з охолоджуючим елементом, і зовнішній (з). Методи дослідження: хронопотенціометрія, циклічна вольтаметрія та скануюча електронна мікроскопія з аналізатором елементного складу. У лужних водних розчинах NaOH на поверхні АМС $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, а особливо легованих Fe, формуються захисні оксидно-гідроксидні шари, що суттєво підвищує антикорозійний опір поверхні. Якщо атоми Al контактують з електропровіднішими металами, то протони розряджаються на катодних ділянках і не руйнують захисних покриттів на матриці сплаву. У водних розчинах NH_4OH корозія сплавів прискорюється. Струми корозії АМС $Al_{87}Gd_5Ni_8$ зростають у 20–25 разів, а $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ – тільки у 5 разів, причому потенціал корозії та опір практично залишаються незмінними. Це пояснюється здатністю іонів NH_4^+ до комплексоутворення з Al^{3+} і активізації виходу комплексних іонів у розчин, а також зміною величини активної площі.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, алюміній, рідкісноземельні елементи, корозія.

Розвиток енергетики, космічної, авіаційної та інших галузей техніки вимагає нових, високоміцних і, особливо, легких сплавів, які володіють теплостійкістю, високим опором корозії, міцністю і достатньою пластичністю при низьких та високих температурах. До такого класу матеріалів належать сплави на основі алюмінію, у тім числі аморфні [1–4].

В наш час активно досліджують способи створення аморфних і нанокристалічних структур цих сплавів, які володіють унікальним хімічним опором та підвищеною міцністю (GB вище 1000 МПа) (табл. 1) [5, 6]. Однак, температурний інтервал їхнього використання обмежений з огляду на нестабільність їхнього структурного аморфного стану при високих температурах, коли відбувається перехід у термодинамічно рівноважний кристалічний стан.

Окрім різного ступеня структурування аморфних металевих сплавів (АМС) шляхом термообробки, що зумовлює зміну їхніх фізико-хімічних характеристик, не менш ефективним є легування. В алюмінієвих АМС, легованих Ni, Fe та La, внаслідок відпалювання формується рентгеноаморфний стан з невеликою часткою неоднорідно розподілених в об'ємі інтерметалічних фаз [7–9].

Таблиця 1

Механічні характеристики сплавів на основі Al

Сплав, ат. %	Руйнуюча напруга, σ_b , GPa	Модуль Юнга, E, GPa	Твердість, H, GPa	Пластичність, $\epsilon_{1f} = \sigma_f/E$, %
$Al_{87}Y_8Ni_5$	1,14	71,2	0,30	1,6
$Al_{87}La_8Ni_5$	1,08	88,9	0,26	1,2
$Al_{84}La_6Ni_{10}$	1,01	83,6	0,28	1,2
$Al_{85}Ce_5Ni_{10}$	0,94	59,4	0,32	1,6
$Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$	1,25	74,0	0,35	1,7
$Al_{85}Y_7Ni_5Co_3$	1,14	71,2	0,34	1,6

Леговані ферумом і РЗМ, алюмінієві аморфні сплави зберігають аморфний стан до 600 К, а в інтервалі (600–650) К утворюють наночастинки інтерметалічних сполук Al_3Ni , що підвищує їхню міцність та хімічний опір.

Ми застосували комплекс електрохімічних методик для оцінки антикорозійної стійкості АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ на основі Al, легованих Fe та рідкісноземельним елементом – гадолінієм: $Al_{87}Gd_5Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$. Вихідні аморфні сплави виготовляли в Інституті металофізики НАН України, м. Київ методом швидкого гартування (10^5 – 10^7 К/с) з розплаву на обертовому мідному барабані у вигляді стрічки шириною ≈ 2 см і товщиною близько 20 мкм. Унаслідок способу отримання аморфних металевих стрічок з розплавів розрізняють контактний (к) бік, що безпосередньо стикається з охолоджуючим елементом, і зовнішній (з).

Оцінку взаємодії поверхні сплавів з водними розчинами проводили хронопотенціометрично, тобто визначали часову залежність вільного потенціалу. Для контролю швидкості усталення і кінцевої величини потенціалу (E_c) порівняно з робочим електродом – пластинкою сплаву ($S = 1$ см²) використовували срібно-хлоридний електрод. Тривалість спостережень упродовж 30 хв досягнення E_c у випадку всіх сплавів була достатньою. Хронопотенціометрію проводили за відсутності зовнішнього потенціалу.

Вольтамперометрично в потенціодинамічному режимі з циклічним скануванням потенціалу досліджено процеси, які відбуваються на поверхні АМС-електрода, тобто робочого електрода, електрод-порівняння – срібно-хлоридний, допоміжний – платинова пластинка ($S = 2$ см²).

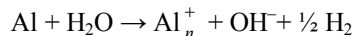
Мікрофотографії АМС-електродів, на яких вибрали точки для кількісного елементного аналізу поверхні до і після електрохімічної реакції, виконували за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6480 фірми JEOL.

Для алюмінію та його сплавів характерна корозія в лужних розчинах. В інтервалі рН між 4–9 алюміній покривається окисно-гідроксидною плівкою. Процес розчинення металу супроводжується емісією катіонів Al^{3+} у розчин, що полегшує гідратацію оксидної плівки і збільшує ємність. Це зумовлює його досить високу

початкову антикорозійну стійкість. В основних розчинах початкове та стаціонарне значення вільного потенціалу, практично, визначається тільки природою самого сплаву: елементним складом і структурним рівнем.

У 0,01 М водному розчині NaOH для трикомпонентного сплаву $Al_{87}Gd_5Ni_8$ значення початкових потенціалів зовнішнього та контактного боків однакові ($E_0 \approx -0,68$ В) (рис. 1, а). На залежностях $E = f(t)$ контактного боку через 400 с спостерігається максимум при $-0,59$ В, після чого вільний потенціал, практично, стабілізується. На зовнішньому боці максимум простежується в додатнішій області ($E_b = -0,56$ В) через 800 с і поверхня помітно продовжує пасивуватися (рис. 1, а). Заміна частини Ni на Fe мало впливає на характер часових залежностей (рис. 1, б). Часткове введення у сплав Y замість Gd, тобто наявність двох РЗМ диференціює окисно-відновні процеси на зовнішньому та контактному боках АМС-електрода. Вже початкові значення вільного потенціалу E_0 контактного та зовнішнього боків відрізняються на $\sim 0,5$ В, а кінцеві E_c – на $(0,35-0,55)$ В, що свідчить про різний хімічний склад контактного та зовнішнього боків стрічки АМС (табл. 2, рис. 1, в, з).

В усіх досліджуваних сплавах зовнішній бік АМС-електрода пасивується швидше від контактного. Для початкової стадії взаємодії поверхні зі слаболужним середовищем характерні реакції виділення водню:

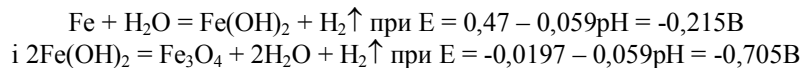


Отже, у процесі взаємодії Al з водою виділяються аніони OH^- , і отже, приповерхневий шар самочинно підлучнюється, а процес набуває автокаталітичного характеру. Можливо, з цим пов'язаний різкий зсув вільного потенціалу на контактному боці АМС – електрода після 20 хв взаємодії з агресивним середовищем. Мікрофотографії поверхні АМС $Al_{87}Gd_5Ni_8$ після 30 хв та 12 год взаємодії сплаву з 0,01 М розчином NaOH і результати кількісного визначення вмісту Al, Gd, Ni у трьох вибраних точках різної інтенсивності забарвлення (рис. 2) свідчать, що склад поверхні АМС у різних точках, визначений за допомогою скануючого електронного мікроскопа з мікроаналізатором JEOL ISM 6510 A, відрізняється від вихідного об'ємного складу. Отже, на поверхні концентрується Al. Усереднений за трьома точками склад поверхні: $Al_{90,6}Gd_{3,57}Ni_{5,73}$. Проте алюміній легко розчиняється у 0,01 М водному розчині NaOH і вже через 30 хв вміст його на поверхні зменшується від 90–92% приблизно на 15–20% (табл. 3).

Деяке підвищення концентрації Ni у поверхневих шарах унаслідок контакту з лужним середовищем зумовлене розчиненням Al, що екранує нікель на поверхні.

У присутності катіонів NH_4^+ (водний розчин 1,5 М NH_4OH , pH = 11,8) процеси розчинення металу з поверхні АМС дещо прискорюються (табл. 4). Форма хронопотенціограм контактного боку АМС електродів у присутності у сплаві Fe відрізняється помітним плавним максимумом при $\sim -1,2$ В у діапазоні 200–400 с від початку реакції (рис. 3).

Після 600с вільний потенціал стабілізується близько $\sim -0,7$ В. Важливо те, що в лужному середовищі (0,01 М NaOH, pH = 11,61) згідно з реакцією:



виділяється газоподібний водень, що спостерігалось візуально.

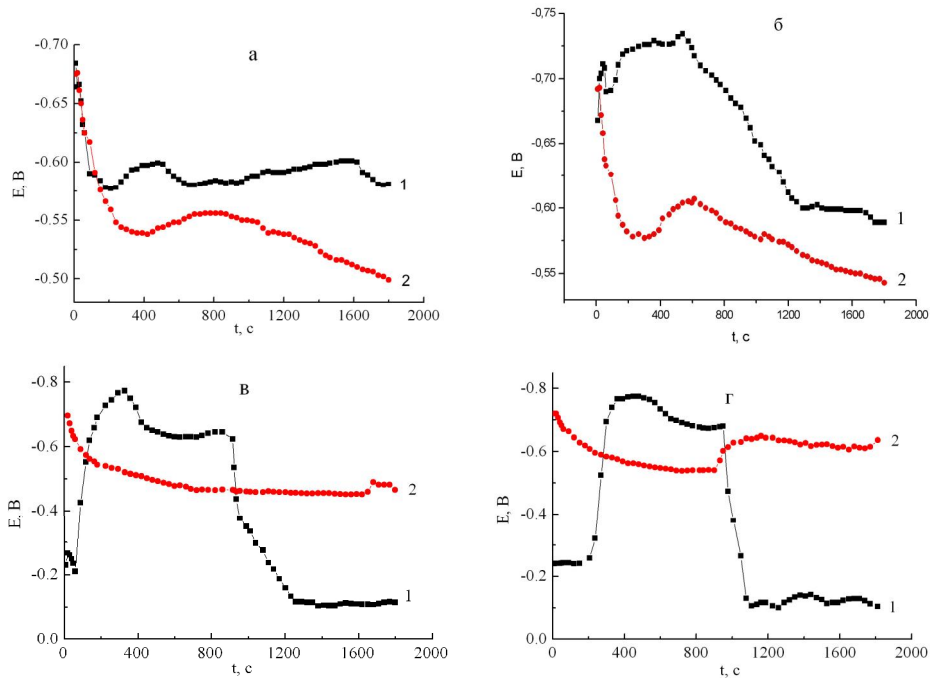


Рис. 1. Хронопотенціометричні залежності вільного потенціалу (E) контактного (1) та зовнішнього (2) боків стрічок АМС: $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ (а), $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$ (б), $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$ (в) та $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_4\text{Fe}_4$ (г) та у 0,01 М водному розчині NaOH.

Таблиця 2

Результати хронопотенціометричного дослідження хімічної активності АМС у 0,01 М водному розчині NaOH (pH = 11,61)

Сплав	Бік	E_0 , В	E_c , В	$ \Delta E ^*$, В	τ , с	$\nu \cdot 10^{-4}$, В/с
$\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$	к	-0,68	-0,58	0,10	1800	9,53
	з	-0,67	-0,50	0,17	1500	9,83
$\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$	к	-0,67	-0,59	0,08	1800	3,67
	з	-0,69	-0,54	0,15	1800	11,17
$\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$	к	-0,23	-0,12	0,11	800	3,33
	з	-0,87	-0,47	0,40	1200	17,83
$\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_4\text{Fe}_4$	к	-0,24	-0,10	0,14	1300	0,5
	з	-0,72	-0,64	0,08	1800	1,16

$$|\Delta E|^* = |E_c| - |E_0|$$

Таблиця 3

Атомний вміст (%) елементів на поверхні АМС $Al_{87}Gd_5Ni_8$ у різних точках (1-темна, 2-світла, 3-сіра) після 30 хв витримування у 0,01 М водному розчині NaOH та 1,5 М NH_4OH

	Al			Ni			Gd			O		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Вихідний	90,22	90,87	91,20	6,01	5,61	5,64	3,78	3,54	3,47	-	-	-
30хвNaOH	78,52	73,99	76,39	7,26	6,87	6,46	0,08	0,07	0,007	14,1	19,1	16,9
30хвNH ₄ OH	71,40	39,0	71,96	6,77	2,04	6,26	4,02	1,13	3,99	17,8	57,8	17,8

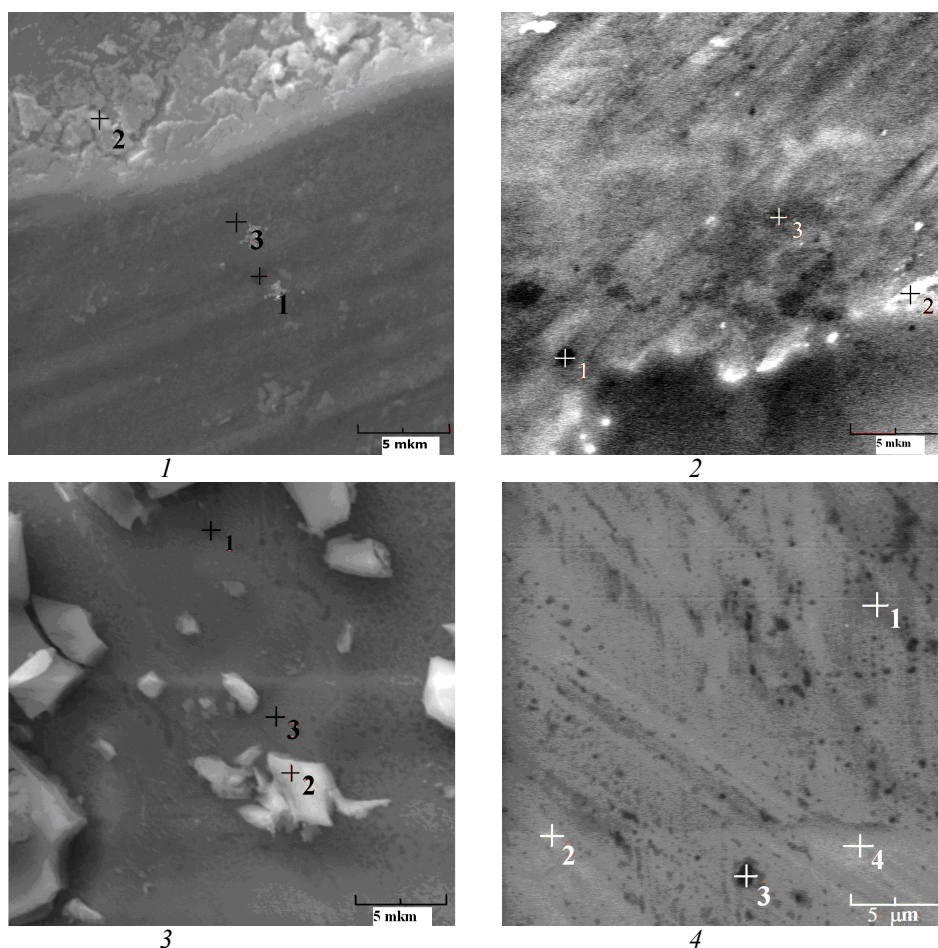
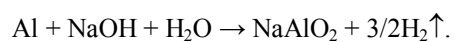


Рис. 2. Мікрофотографії поверхні вихідного (1), витриманого 30 хв у 0,01 М водному розчині NaOH (2), у 1,5 М NH_4OH (3) АМС $Al_{87}Gd_5Ni_8$ та вихідного $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ (4).

Відомо, що під час взаємодії Al з водними розчинами основ на межі оксид-метал виділяється газоподібний гідроген, що руйнує оксидні покриття [10]:



Легування алюмінію нікелем і ферумом помітно знижує розчинення АМС. Якщо Al контактує з більш електровід'ємним металом, то йони H^+ розряджаються на катодних ділянках, а не на Al і оксидна плівка не руйнується. Підтвердженням цього висновку є результати вольтамперометричного дослідження АМС у 0,01 М водному розчині NaOH, наведені у табл. 4.

Додатковий електрон стійкої конфігурації $4f^7$ у Gd перебуває в 5d-стані. Gd виявляє високу подібність з d-елементами III групи, наприклад, ітрієм, атомні і йонні радіуси яких близькі. Незважаючи на те, що радіуси елементів близькі, на відміну від d-елементів, координаційні числа f-елементів можуть змінюватись від 9 до 14. Тобто вони мають високу здатність до комплексоутворення. В цьому випадку можливі амонійні комплекси, які сприяють виходу йонів у розчин і підвищенню струмів корозії.

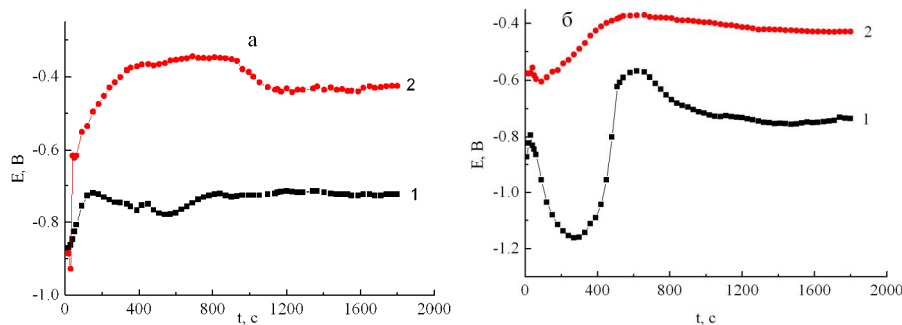


Рис. 3. Хронопотенціометричні залежності вільного потенціалу (E) контактного (1) та зовнішнього (2) боків стрічок АМС: $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$ (а) та $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_4\text{Fe}_4$ (б) та у 1,5 М водному розчині NH_4OH .

Таблиця 4

Електрохімічні характеристики АМС у 0,01 М водному розчині NaOH та 1,5 М NH_4OH (*)

Сплав	$I_{\text{кор.}} \cdot 10^7, \text{ A/cm}^2$	$-E_{\text{кор.}}, \text{ В}$	$R \cdot 10^2, \text{ Ом}$
$\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$	7,60	0,94	3,6
$\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8^*$	176,0	0,84	2,6
$\text{Al}_{87}\text{Gd}_1\text{Y}_4\text{Ni}_8$	8,60	0,82	55,0
$\text{Al}_{87}\text{Gd}_1\text{Y}_4\text{Ni}_4\text{Fe}_4$	1,70	0,57	100,0
$\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$	5,60	0,88	5,1
$\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4^*$	29,0	0,89	5,9

Висновки

У 0,01 М водних розчинах NaOH на поверхні аморфних сплавів $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$, легуваних Y і особливо Fe, формуються захисні оксидно-гідроксидні шари, що суттєво підвищує опір поверхні до корозії.

Наявність оксидів феруму згладжує рельєф поверхні й ущільнює захисні поверхневі шари. В середовищі 1,5 М водного розчину NH_4OH корозійні процеси прискорюються, тобто струми корозії АМС $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ підвищуються в 20–25

разів, а у випадку АМС $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$ – у 5 разів, причому потенціал корозії та опір, практично, залишаються незмінними.

ЛІТЕРАТУРА

1. Шпак А.П., Маслов В.В., Носенко В.К. Ресурсозберігаючі технології виробництва нанокристалічних прецизійних магнітних матеріалів як складова інноваційного розвитку енергетичної та електротехнічної галузей промисловості України // Наука та інновації. – 2005. – Т. 1, № 3. – С. 92–111.
2. Inoue A. New aluminium base alloys // In: Advances in Physical Metallurgy, Gordon & Breach Publishers, Amsterdam, 1996. – P. 127–134.
3. Greer A.L. Changes in structure and properties associated with the transition from the amorphous to the nanocrystalline state // Nanostr. Mat.: Science and Technology. – St. Peterburg, Russia, 1997.
4. Sweitzer J.E., Shiflet G.J., Scully J.R. Localized corrosion of $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Gd}_5$ and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_{8,7}\text{Y}_{4,3}$ alloys in the amorphous, nanocrystalline and crystalline states: resistance to micrometer-scale pit formation // Electrochim. Acta. – 2003. – Vol. 48. – P. 1223–1234.
5. Mudry S., Bednarska L., Kulyk Yu., Kotur B., Kovbuz M., Hertsyk O. Temperatures changes of structure in $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ amorphous alloy // Arch. Mater. Sci. – 2004. – Vol. 25, № 4. – P. 373–374.
6. Zhong Z.C., Jiang X.Y., Greer A.L. Microstructure and hardening of Al-based nanophase composites. // Mater. Sci. Eng. – 1997. – A226–228. – P. 531–535.
7. Беднарська Л., Ковбуз М., Герцик О. та ін. Електрохімічні ефекти аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$: викликані нанокристалізацією // Фіз-хім. механ. матер. – 2010. – Спец. вип. № 8. – С.163–167.
8. Bednarska L., Kubisztal J., Budniok A., Kovbuz M., Hertsyk O., Kotur B. Influence of Gd, Dy and Fe doping on electrochemical properties of the $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ amorphous metallic alloy // Proc. XV th Internat. Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Szklarska Poreba, Polska, 7–10 czerwca 2009. – P.48.
9. Zhang B., Ying L., Fuhui W. Electrochemical corrosion behavior of microcrystalline aluminium in acidic solutions // Corrosion Sci. – 2007. – Vol. 49. – P. 2071–2082.
10. Draley J., Ruther W. Corrosion of Al alloys // Corrosion. – 1956. – Vol. 12. – P. 441–480.

SUMMARY

Oksana HERTSYK, Myroslava KOVBUZ, Lidia BOJCHYSHYN,
Bogdan KOTUR, Tetiana PEREVERZIEVA

AN ELECTROCHEMICAL ACTIVITY OF AMORPHOUS ALLOYS $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ AND $\text{Al}_{87}(\text{Gd},\text{Y})_5(\text{Ni},\text{Fe})_8$ IN ALKALINE SOLUTIONS

Faculty of Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine

Electrochemical activity of the amorphous metal alloys $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ and $\text{Al}_{87}(\text{Gd},\text{Y})_5(\text{Ni},\text{Fe})_8$ has been investigated. Alloys were prepared by rapid quenching (10^5 – 10^7 K/s) of the melt in the form of tape of ~ 2cm and of ~ 20 μm thick. The difference between contact side (k), which directly faces to the cooling surface, and external side (z) was determined owing to the way of melt cooling procedure. The following experimental methods were used chronopotentiometry, cyclic voltammetry and a scanning electron microscopy with

elemental composition analyzer. Protective oxide-hydroxide layers are formed in the alkaline aqueous solutions of NaOH on the surface of $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, and especially of Fe-doped alloys. They increase the corrosion resistance of the surface. If the Al atoms are in contact with more electroconductive metals, the protons discharge on the cathodic areas and do not damage the protecting coating of the alloy matrix. Corrosion of alloys increases in the NH_4OH aqueous solutions. Corrosion currents of $Al_{87}Gd_5Ni_8$ alloy increase in 20–25 times, and for $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ alloy – only in 5 times, whereby the corrosion potential and resistance practically remain unchanged. This is explained by the ability of NH_4^+ to form complexes Al^{3+} and by activation of complexes ions transition into solution and also by the change of active surface size.

Keywords: amorphous metallic alloys, aluminium, rare earth elements, corrosion.

РЕЗЮМЕ

Оксана ГЕРЦЫК, Мирослава КОВБУЗ, Лидия БОЙЧИШИН,
Богдан КОТУР, Татьяна ПЕРЕВЕРЗЕВА

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ $Al_{87}Gd_5Ni_8$ И $Al_{87}(Gd,Y)_5(Ni, Fe)_8$ В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ

*Львовский национальный университет имени Ивана Франка,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

Исследована электрохимическая активность аморфных металлических сплавов (АМС) на основе алюминия $Al_{87}Gd_5Ni_8$ и $Al_{87}(Gd,Y)_5(Ni,Fe)_8$. Сплавы изготовлены методом быстрой закалки (10^5 – 10^7 К/с) расплава в форме ленты шириной ~ 2 см и толщиной ~ 20 мкм. В следствие способа охлаждения расплава различаются две поверхности ленты: контактная, непосредственно прилегающая к охлаждающему элементу, и внешняя. Используются такие методы исследования: хронопотенциометрия, циклическая вольтамперометрия, сканирующая электронная микроскопия с анализатором элементного состава. В щелочных водных растворах NaOH на поверхности АМС $Al_{87}Gd_5Ni_8$, особенно легированных Fe, формируются защитные оксидно-гидроксидные слои существенно увеличивающие антикоррозионное сопротивление поверхности. Атомы Al, контактируя с более электропроводящими металлами, провоцируют разрядку протонов на катодных участках. В этом случае защитное покрытие металлической матрицы не разрушается. В водных растворах NH_4OH коррозия АМС ускоряется. В случае $Al_{87}Gd_5Ni_8$ ток коррозии возрастает в 20–25 раз, а $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ – только в 5 раз, причем потенциал коррозии и сопротивление практически остаются неизменными. Это явление связано с способностью ионов NH_4^+ к комплексообразованию с Al^{3+} и активизации выхода комплексных ионов в раствор, а также изменением величины активной площади электрода.

Ключевые слова: аморфные металлические сплавы, алюминий, редкоземельные элементы, коррозия.

Стаття надійшла 30.05.2011.
Після доопрацювання 06.06.2011.
Прийнята до друку 07.07.2011.