ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ ТА ОЛІГОМЕРНИХ ПОКРИВІВ НА КОРОЗІЙНУ ТРИВКІСТЬ АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ

О. М. ГЕРЦИК¹, Т. Г. ПЕРЕВЕРЗЄВА¹, Л. М. БОЙЧИШИН¹, М. О. КОВБУЗ¹, Н. Л. ПАНДЯК²

¹ Львівський національний університет ім. Івана Франка; ² Національний лісотехнічний університет України, Львів

Методами хронопотенціометрії, вольтамперометрії та електрохімічної імпедансної спектроскопії досліджено залежність електрохімічних параметрів корозії алюмінієвих аморфних сплавів Al_{87.0}Y_{5.0}Ni_{8.0}, Al_{87.0}Gd_{5.0}Ni_{8.0}, Al_{87.0}Gd_{1.0}Ni_{8.0}, Al_{87.0}Gd_{5.0}Ni_{8.0}, Al_{87.0}Gd_{5.0}Ni

Ключові слова: аморфні металеві сплави, електрохімічна корозія, олігопероксиди, термообробка.

Невпорядковані матеріали з різним типом провідності, зокрема аморфні металеві сплави (AMC) типу Al–ПМ–РЗМ (80...90 at.% Al), завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям (пластичності, міцності та корозійної тривкості) надзвичайно перспективні для авіаційної техніки та інших галузей машинобудування [1–3].

Їх почали застосовувати в медицині, біології, однак, тут виникає проблема їхнього захисту від дії специфічних агресивних середовищ. Для цього використовують полімерні пероксидні покриви як антисептичні засоби, а також іммобілізатори лікарських препаратів. Систему метал–покрив–електроліт розглядають як електрохімічно активну зі специфічними властивостями, пов'язаними із формуванням на поверхні металу плівки полімерного покриву, що змінює характер дифузії реагувальних речовин і кінетику електрохімічних реакцій. Її характеризують стаціонарними потенціалами, поляризаційними характеристиками, омічним опором, швидкістю корозії [4].

Крім того, для ефективнішого використання аморфних сплавів на основі алюмінію доцільні різні види модифікації, наприклад, термообробка аморфних стрічок.

Методика випроб. Для потенціометричних та вольтамперометричних досліджень корозійної тривкості контактної та зовнішньої поверхонь стрічок AMC (Al₈₇Y₅Ni₈, Al₈₇Y₄Gd₁Ni₈, Al₈₇Y₄Gd₁Ni₄Fe₄, Al₈₇Gd₅Ni₈) використали потенціостат Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R. Для електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIC) – прилад Autolab[®]/PGSTAT-20 з частотним аналізатором та диференціальним електрометричним підсилювачем (Есо Chemie B. V. the Netherlands) з подальшою обробкою результатів комп'ютерною програмою Autolab 4.9. Складові імпедансу розраховували за схемою, що містила два резистори та конденсатор ($R_1(Q_{dl}R_2)$), де R_1 – опір електроліту, R_2 – опір перенесенню заряду та Q_{dl} – елемент сталої фази, що характеризує ємність подвійного шару [5].

Контактна особа: О. М. ГЕРЦИК, e-mail: o_hertsyk@yahoo.com

Термічно обробляли аморфні сплави в муфельній печі типу СНОП-16.2.5./9-Н5 зі швидкістю нагріву 5 К/тіп до відповідних температур 510...550, 609...645, 635...683 та 950 К, за яких зразки витримували 15 тіп, після чого повільно охолоджували до кімнатної температури.

Для хімічної модифікації поверхні використовували 1% водно-аміачні розчини гетерофункціонального олігомера на основі вінілацетату (ВА), 2-третбутилпероксі-2-метил-5-гексентриїну (ВЕП) та малеїнового ангідриду (МА) за співвідношення ВА:ВЕП:МА = 1:1:1 [6, 7]



та на основі ВА, 3-трет-бутилпероксі-3-фенілбутилметилметакрилату (ТБПФМ) та МА за співвідношення ВА:ТБПФМ:МА = 1:1:1



в яких витримували зразки 30 min. Пероксидні олігомери-плівкоутворювачі синтезували співробітники кафедри органічної хімії Національного університету "Львівська політехніка".

Результати та обговорення. Дослідження, виконані методом диференціювальної сканівної калориметрії [8–10] та вимірювання термоопору в інтервалі температур 450...1000 К, свідчать про поступову кристалізацію АМС на основі алюмінію в декілька стадій внаслідок нагріву. Температури фазових переходів суттєво залежать від елементного складу сплаву.

Найвищий вміст нанокристалічної фази після першої стадії зафіксували у чотирикомпонентних сплавах $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ (503 K) та $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ (558 K). При цьому діаметр нанокристалів *D*, як і температура *T*₁, в обох випадках різні (табл. 1). Залізо суттєво підвищує температуру кристалізації першої та другої стадій, а також сприяє збільшенню діаметра при температурі *T*₂. У п'ятикомпонентному сплаві $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ після другої стадії кількість нанокристалів зростає практично до 0,5 vol.%. Розмір нанодисперсної фази при цьому збільшується від 15 до 25 nm. Для сплавів, що не містять залізо, зі збільшенням частки нанокристалів після другої стадії кристалізації їх діаметр суттєво не змінюється. Отже, підвищується кількість наночастинок практично без зміни їх розмірів (табл. 1).

Мікрофотографії та елементний склад поверхонь невідпалених та відпалених при 950 К зразків сплавів $Al_{87}Y_5Ni_8$ та $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ (рис. 1; табл. 2) вказують на суттєві зміни їхньої структури та кількісного складу. Внаслідок термообробки до температури 950 К на поверхні зразка з'являються білі вкраплення кристалічного алюмінію (рис. 1*b*, *d*) та великі "пухирці", збагачені ітрієм.

AMC	$T_1 \pm 1, K$	<i>g</i> ₁	D ₁ , nm	$T_2 \pm 1, $ K	<i>g</i> ₂	D ₂ , nm
Al ₈₇ Y ₅ Ni ₈	532	0,28	20	612	0,39	21
Al ₈₇ Gd ₅ Ni ₈	510	0,29	15	611	0,29	15
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8\\$	503	0,31	9	611	0,31	14
Al ₈₇ Y ₄ Gd ₁ Ni ₄ Fe ₄	543	0,18	15	647	0,49	25
Al ₈₇ Gd ₅ Ni ₄ Fe ₄	558	0,29	22	645	0,59	35

Таблиця 1. Температура відпалу (*T*), об'ємна частка кристалічної фази (*g*) та усереднений діаметр (*D*) нанокристалів алюмінію після першої та другої стадій кристалізації АМС

Очевидно, що внаслідок такої модифікації зміниться корозійна тривкість сплавів на основі алюмінію. Результати хронопотенціометричних досліджень (рис. 2) засвідчили, що під час контакту відпалених зразків з 0,5 М розчином NaOH потенціали зсуваються в анодний бік порівняно із невідпаленими. Тобто корозійна тривкість сплавів, термооброблених при 510...550 К, підвищилась. Для зразків, відпалених при температурах другої (609...645 К) та третьої (635...683 К) стадій кристалізації, значення потенціалів, в основному, зсуваються у катодний бік, що вказує на зниження їх корозійної тривкості. Залежності початкових та кінцевих значень потенціалів у цьому розчині від температури відпалу АМС демонструють їх зсув в анодний бік при температур, відповідно, другої та третьої стадій (рис. 3).



Рис. 1. Мікрофотографії вихідних (a, c) та відпалених до температури 950 К (b, d) зразків сплавів Al₈₇Y₅Ni₈ (a, b) та Al₈₇Y₄Gd₁Ni₈ (c, d).

Fig. 1. Microphotos of the initial (*a*, *c*) and annealed to 950 K (*b*, *d*) samples of the Al₈₇Y₅Ni₈ (*a*, *b*) and Al₈₇Y₄Gd₁Ni₈ (*c*, *d*) alloys.

<i>Т</i> , К	Al-Y-Ni			Al-Y-Gd-Ni				
	Al	Y	Ni	Al	Y	Gd	Ni	
285 (переріз)	81,6	7,0	11,4	85,4	5,3	0,9	8,4	
950 (переріз)	75,3	9,4	15,3	79,8	9,5	0,9	9,8	
950 (у точці <i>А</i> на рис. 1) [*]	2,2 (Al ₂ O ₃)	35,1 (Y ₂ O ₃)	0,6 (NiO)	12,3 (Al ₂ O ₃)	23,2 (Y ₂ O ₃)	0,8 (Gd ₂ O ₃)	1,7 (NiO)	

Таблиця 2. Зміна елементного складу поверхні АМС (at.%) залежно від температури нагріву; швидкість нагрівання 5 К/min

* Залишок припадає на оксиген.



Рис. 2. Часова зміна потенціалу електродів з АМС Al₈₇Y₄Gd₁Ni₈ (*a*), Al₈₇Y₄Gd₁Ni₄Fe₄ (*b*), вихідних (1) та відпалених при температурах першої (2), другої (3) та третьої (4) стадій кристалізації, відповідно, у 0,5 М водному розчині NaOH.

Fig. 2. Time change of potentials of the electrodes from amorphous metallic alloys (AMA) Al₈₇Y₄Gd₁Ni₈ (*a*), Al₈₇Y₄Gd₁Ni₄Fe₄ (*b*), initial (*1*) and heated at temperatures of the first (2), the second (*3*) and the third (*4*) crystallization stages in 0.5 M NaOH aqueous solution.



Рис. 3. Залежність початкових $E_0(a)$ і кінцевих $E_f(b)$ значень потенціалу вільної корозії AMC Al₈₇Y₅Ni₈ (1), Al₈₇Gd₅Ni₈ (2), Al₈₇Y₄Gd₁Ni₈ (3), Al₈₇Y₄Gd₁Ni₄Fe₄ (4), Al₈₇Gd₅Ni₄Fe₄ (5) у 0,5 М водному розчині NaOH від температури відпалу зразків.

Fig. 3. Dependence of initial $E_0(a)$ and final $E_f(b)$ free corrosion potentials of the AMA Al₈₇Y₅Ni₈ (1), Al₈₇Gd₅Ni₈ (2), Al₈₇Y₄Gd₁Ni₈ (3), Al₈₇Y₄Gd₁Ni₄Fe₄ (4), Al₈₇Gd₅Ni₄Fe₄ (5) in 0.5 M NaOH aqueous solution on annealing temperature.



На практиці АМС на основі алюмінію потрапляють в агресивне середовище та додатково піддаються іншим навантаженням, тому для прецизійнішого дослідження корозійної тривкості модифікованого термообробкою зразка використали метод циклічної вольтамперометрії та імпедансної спектроскопії. Виявили (рис. 4), що для випробувань методом електрохімічної імпедансної спектроскопії доцільно обрати інтервал потенціалів від -0,2 до -1,0 V з кроком 0,1 V. Під час контакту з агресивним середовищем (0,5 M розчин NaCl) в умовах циклічного сканування значення потенціалів корозії зсуваються в анодний бік та знижуються струми корозії, що свідчить про підвищення корозійної тривкості зразків. Результати електрохімічних досліджень засвідчили, що корозійна тривкість досліджуваних різнолегованих сплавів на основі алюмінію у розчині натрій хлориду вища, ніж у натрій гідроксиді (табл. 3).

-		Ι			II			
-E, V	R_1	R_2	$Q_{\rm dl} \cdot 10^{-6}$,		R_1	R_2	$Q_{\rm dl} \cdot 10^{-6}$,	~
•	$\Omega \cdot 0$	$\Omega \cdot cm^2$		α	$\Omega \cdot cm^2$		F⋅cm ⁻²	ά
0,2	42,7	373	0,87	0,73	36,5	3456	0,74	0,87
0,3	46,6	112200	1,69	0,83	40,5	40700	1,03	0,92
0,4	47,2	39600	1,92	0,88	38,7	19550	2,23	0,92
0,5	49,2	12690	2,76	0,92	39,1	13200	2,43	0,93
0,6	49,5	7170	2,69	0,93	37,5	8270	2,47	0,90
0,7	50,5	3820	3,59	0,95	40,0	8230	0,99	0,92
0,8	48,5	3310	1,85	0,92	35,7	5060	3,33	0,87
1,0	52,5	3250	1,25	0,92	37,7	2690	1,71	0,87

Таблиця 3. Результати оцінки корозійної тривкості АМС Al₈₇Y₅Ni₈ у вихідному стані (І) та після термообробки при *T* = 527 K (ІІ) у 0,5 М водному розчині NaCl методом електрохімічної імпедансної спектроскопії

 α – коефіцієнт, який характеризує провідність поверхневих шарів електрода (якщо $\alpha = 1$, то конденсатор ідеальний).

За результатами дослідження кінетики встановлення потенціалу на обох поверхнях стрічок AMC на основі алюмінію в 0,5 M розчині NaCl (рис. 5) виявили, що корозійна тривкість сплаву, який одночасно містить два P3M елементи, підвищується, що проявляється у зсуві кінцевих значень потенціалів у анодну область. Для сплаву, що містить лише гадоліній, потенціали зсуваються в катодну область. Після заміни у сплаві Al₈₇Y₄Gd₁Ni₈ частини атомів Ni на Fe корозійна тривкість суттєво знижується, тобто за цих умов додатки ітрію підвищують корозійну тривкість сплавів, а додатки заліза – знижують.

Хронопотенціометричним дослідженням корозійної тривкості АМС, модифікованих гетерофункційними олігопероксидами, встановили, що заздалегідь сформовані олігопероксидні шари у 0,5 М розчині NaCl з часом розчиняються і руйнуються.



Рис. 5. Кінетика встановлення потенціалу вільної корозії у 0,5 M розчині NaCl контактної (1, 3, 5) та зовнішньої (2, 4, 6) поверхонь AMC Al₈₇Gd₅Ni₈ (*a*), Al₈₇Y₄Gd₁Ni₈ (*b*), Al₈₇Gd₅Ni₄Fe₄ (*c*), Al₈₇Y₄Gd₁Ni₄Fe₄ (*d*) у вихідному стані (1, 2) та заздалегідь витриманих 30 min в 1% розчинах олігопероксидів ОП-2 (3, 4) і ОП-1 (5, 6).

Fig. 5. Kinetic curves of free corrosion potential in 0.5 M NaCl solution of contact (1, 3, 5) and external (2, 4, 6) surfaces of the amorphous alloys Al₈₇Gd₅Ni₈ (a), Al₈₇Y₄Gd₁Ni₈ (b), Al₈₇Gd₅Ni₄Fe₄ (c), Al₈₇Y₄Gd₁Ni₄Fe₄ (d) in the initial (1, 2) and previous kept for 30 min in 1% oligoperoxide solutions of OP-2 (3, 4) and OP-1 (5, 6).

Формування шару з олігопероксиду ОП-2 неефективне для цих сплавів, що підтверджує зсув кінцевих значень потенціалів у від'ємну область, а доцільніше модифікувати їх поверхні розчином олігопероксиду ОП-1.

Вольтамперометричними дослідженнями встановили суттєвий вплив на якість сформованих з розчину ОП-1 поверхневих шарів (рис. 6, табл. 4) елементного складу вихідних зразків. Незважаючи на зсув потенціалів корозії в катодну область, на вольтамперограмах модифікованих олігомерними шарами зразків з'являється широка пасиваційна ділянка. Зменшення опору поляризації R_p , очевидно, зумовлене електропровідністю олігомерів. Адсорбуючись на оксидованій поверхні, такі шари знижують її опір. Часова залежність зменшення опору пов'язана з міграцією макромолекул на поверхні електрода і утворенням локальних ущільнень, зумовлених вищими силами когезії, тобто полімерними агрегатами, що спричиняє розкриття електропровідної поверхні АМС.



Рис. 6. Вольтамперограми зразків аморфного сплаву Al₈₇Gd₅Ni₄Fe₄ у 0,1 M розчині NaCl без поверхневих шарів (*a*) та з нанесеними після витримування 30 min у розчині ОП-1 (*b*) (*1*–5 – номери циклів).

Fig. 6. Voltammograms of the amorphous alloy $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ samples in 0.1 M NaCl aqueous solution without (*a*) and with surface layers formed by keeping for 30 min in the solution of oligoperoxide OP-1 (*b*) (1–5 – numbers of cycles).

Таблиця 4. Електрохімічні параметри корозії аморфних сплавів на осно)ві Al
у 0,1 M розчині NaCl без поверхневої плівки та з плівкою,	
нанесеною після витримування 30 min у розчині ОП-1	

Номери	$i_{\rm corr},$ A/cm ²	$R_p, \ \Omega \cdot \mathrm{cm}^2$	$E_{\rm corr},$ V	$i_{\rm corr},$ A/cm ²	R, $\Omega \cdot \mathrm{cm}^2$	$E_{\rm corr},$ V		
циклів	бе	з плівки		з ОП-1 (30 min)				
Al ₈₇ Gd ₅ Ni ₈								
1	$8,51 \cdot 10^{-7}$	330,5	-0,64	$5,21 \cdot 10^{-7}$	43,6	-0,91		
2	$6,19 \cdot 10^{-8}$	586,6	-0,62	$2,75 \cdot 10^{-8}$	51,9	-0,93		
3	$4,29 \cdot 10^{-8}$	388,2	-0,63	$6,41 \cdot 10^{-8}$	39,6	-0,90		
4	$1,01 \cdot 10^{-8}$	325,9	-0,63	$3,51 \cdot 10^{-7}$	40,0	-0,89		
5	$5,84 \cdot 10^{-8}$	548,5	-0,63	$8,24 \cdot 10^{-8}$	37,8	-0,88		
	Al ₈₇ Gd ₅ Ni ₄ Fe ₄							
1	$2,04 \cdot 10^{-8}$	308,4	-0,83	$1,06 \cdot 10^{-7}$	72,7	-0,88		
2	$3,34 \cdot 10^{-8}$	547,4	-0,80	$2,17 \cdot 10^{-7}$	149,1	-0,91		
3	3,35.10-8	1042,0	-0,81	$2,13 \cdot 10^{-7}$	159,4	-0,92		
4	3,38.10-8	1165	-0,82	6,10.10 ⁻¹⁰	854,4	-0,93		
5	$3,41 \cdot 10^{-8}$	1389,0	-0,83	$7,48 \cdot 10^{-7}$	93,4	-0,93		

Температурна модифікація і полімерні плівки призводять до зміни активності поверхні різнолегованих аморфних сплавів на основі алюмінію. Отже, комбінуючи ці два чинники, можна цільово змінювати електрохімічні властивості аморфних зразків.

РЕЗЮМЕ. Методами хронопотенциометрии, вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии исследована зависимость электрохимических параметров коррозии алюминиевых аморфных сплавов $Al_{87,0}Y_{5,0}Ni_{8,0}$, $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{8,0}$, $Al_{87,0}Y_{4,0}Gd_{1,0}Ni_{8,0}$, $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{4,0}Fe_{4,0}$, $Al_{87,0}Y_{4,0}Gd_{1,0}Ni_{4,0}Fe_{4,0}$ от температуры обработки и нанесения на поверхность олигопероксидных защитных слоев. Выявлено, что эффективность сформированного слоя зависит от состава раствора олигопероксида и содержания редкоземельных легирующих добавок в алюминиевых аморфных сплавах.

SUMMARY. The dependence of electrochemical parameters of aluminium amorphous alloys $Al_{87,0}Y_{5,0}Ni_{8,0}$, $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{8,0}$, $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{8,0}$, $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{8,0}$, $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{4,0}Fe_{4,0}$, $Al_{87,0}Y_{4,0}Gd_{1,0}Ni_{4,0}Fe_{4,0}$ on the heat treatment temperature and oligoperoxide protective layers on the surface was investigated by chronopotentiometry and voltammetry methods, electrochemical impedance spectroscopy. It was found that effectiveness of oligoperoxide treatment dependents on the composition of oligoperoxide solutions and rare earth additives in the investigated samples.

- 1. *Hasegawa R*. Applications of amorphous magnetic alloys // Mat. Sci. Eng.: A. 2004. **375–377**. P. 90–97.
- Tsai A. P., Inoue A., and Masumoto T. Aluminium based amorphous alloys with high mechanical strength // J. Mat. Sci. Let. – 1988. – 7. – P. 805–807.
- Inoue A. New aluminium base alloys // Adv. in Phys. Metallurgy. Amsterdam; Gordon & Breach Publichers, 1996. – P. 127–134.
- Corrosion and corrosion inhibition of aluminia particulate/aluminium alloys metal matrix composites in neutral chloride solutions / C. Monticelli, F. Zucchi, G. Brunoro, G. Trabanelli // J. Appl. Electrochem. – 1997. – 27. – P. 325–334.
- Електрохімічна ідентифікація механізму окиснення Al в складі аморфного сплаву Al_{87,0}Y_{5,0}Ni_{8,0} / О. Герцик, М. Ковбуз, Л. Беднарська, Н. Кавчак, Б. Котур // Пр. НТШ. Сер. хем. – 2007. – XVIII. – С. 87–97.
- Optimization of the preparation of oligoperoxide films on an amorphous metallic surface Fe-(Me)-Si-B / O. Hertsyk, M. Kovbuz, O. Yezerska, L. Bednarska, Ya. Khimyak // Chem. Met. Alloys. - 2009. - 2. - P. 94-101.
- Поліфункціональні полімерні плівки на металевих поверхнях / О. М. Герцик, М. О. Ковбуз, А. М. Коструба, Л. М. Беднарська // Тези доп. конф. "Нанорозмірні системи: електронна, атомна будова і властивості" (Київ, 12–14 жовтня 2004). – К.: НАН України, 2004. – С. 302.
- Властивості аморфних сплавів систем Al-P3M-Ni та Al-P3M-Ni-Fe з нанокристалічною фазою / Л. М. Бойчишин, О. М. Герцик, М. О. Ковбуз, Т. Г. Переверзєва, Б. Я. Котур // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2012. 48, № 4. С. 127–130.
 (Properties of amorphous alloys of Al-REM-Ni and Al-REM-Ni-Fe systems with nanocrystalline structure / L. M. Boichyshyn, O. M. Hertsyk, M. O. Kovbuz, T. H. Pereverzeva, Ya. B. Kotur // Materials Science. 2013. 48, № 4. P. 555–559.)
- 9. Joysurya B. and Ranganathan S. Crystallisation in Al–ETM–LTM–La metallic glasses // Intermetallics. 2004. 12, № 10–11. P. 1045–1050.
- Crystallization of a Al-4Ni-6Ce glass and its influence on mechanical properties / M. A. Muñoz-Morris, S. Suriñach, M. Gich, M. D. Baró, D. G. Morris // Acta Mater. – 2003. – 51, № 4. – P. 1067–1077.

Одержано 12.06.2018