

Христина ХРУЩИК, Тетяна ГУЛА, Лідія БОЙЧИШИН

ВПЛИВ НАНОСТРУКТУРУВАННЯ НА КОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила та Мефодія, 6, Львів, 79000, Україна. E-mail: khrushchuk.chem@gmail.com*

Khrystyna KHRUSHCHYK, Tetyana HULA, Lidiya BOICHYSHYN

INFLUENCE OF NANOSTRUCTURING ON CORROSION PROPERTIES OF Al-BASED AMORPHOUS METALLIC ALLOYS

*Ivan Franko National University of Lviv
6, Kyryla i Meфodiya St., Lviv, 79000, Ukraine. E-mail: khrushchuk.chem@gmail.com*

ABSTRACT

Aluminum metallic amorphous alloys (AMA) are interested due to good corrosion resistance, a low price of the aluminum, which is important in production of construction materials and electrodes. The intensive development of alternative energy sources, in particular chemical power sources, requires the search for new electrode materials that provide high specific energy. The main obstacle arises due to the high rate of spontaneous corrosion of aluminum in alkaline solutions and in open circuit conditions, and during the discharge. One way to reduce the rate of spontaneous corrosion of aluminum is to create amorphous matrix/nanocrystal composites. In this paper, the corrosion behavior of initial and annealed amorphous alloys based on aluminum doped with Y and Gd in alkaline solutions was investigated. The influence of the structural state and nature of alloying additions on the corrosion characteristics of aluminum electrodes was determined.

KEY WORDS: *amorphous metallic alloys, corrosion, passivation of the surface, electrocatalysis.*

ВСТУП

Аморфні металеві сплави (АМС) не мають меж зерен або дефектів кристалічної ґратки, які могли б викликати локалізовану корозію, а також володіють високою питомою міцністю та пружністю порівняно з кристалічними сплавами з тим же складом [1-3].

Розвиток методів обробки металів тиском, які дозволяють здійснювати суттєві пластичні деформації, викликав пошук відповідних для цього металевих матеріалів. Такими пластичними властивостями володіють аморфні металеві сплави на основі алюмінію з нанокристалічною структурою, які утворюють нанофазні композити з ікосаедричною фазою, покритою тонким шаром алюмінію [4, 5].

Алюмінієві аморфні сплави є перспективними конструкційними матеріали. Тому широке застосування сплавів алюмінію є результатом дослідження його електрохімічної поведінки і корозійної тривкості в різних середовищах, включаючи дослідження властивостей поверхневої оксидної плівки [6]. Легуючі елементи, введені для покращення механічної міцності і корозійної тривкості чи для надання бажаного відтінку після поверхневої обробки та не розподілені рівномірно по всій основі матриці, а присутні у вигляді зон, виділень чи інтерметалічних сполук різних форм, розмірів і складів [7, 8]. Важливо зазначити, що структура є вирішальним фактором, що визначає функціональні властивості матеріалу.

Метою дослідження було визначити електрохімічні параметри корозії АМС на основі алюмінію легуваних Y або Gd попередньо термооброблених при температурах зародження, росту та сталості нанокристалізації α -Al визначених з DSC- кривих.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджуванні аморфні сплави складу: $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ та $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ виготовлені методом швидкого охолодження ($10^5 - 10^7$ K/sec) у вигляді стрічки шириною ~ 2 cm і товщиною $35 \mu\text{m}$ в Інституті металофізики НАНУ, м. Київ. Методом диференціальної скануючої калориметрії (DSC) встановлено температури фазових переходів (рис. 1). З DSC-кривих визначено температури зародження (T_1), росту (T_2), сталої нанокристалізації (T_3). Результати наведені в табл. 1.

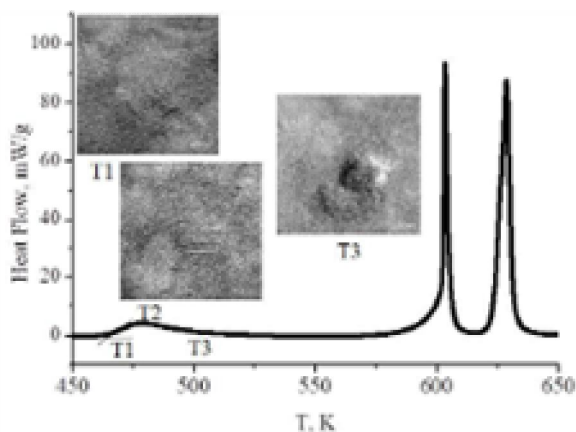


Рис. 1. DSC- крива $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ швидкість нагріву 10 K/min та HREM – зображення відпалених АМС при T_1, T_2, T_3 .

Fig. 1. DSC-curves of $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ with a heat in grate of 10 K/min .and HREM- image annealing AMAs at T_1, T_2, T_3 .

Таблиця 1. Температури ($T \pm 5\text{K}$) фазових переходів АМС на основі Al, швидкість нагрівання 10 K/min

Table 1. Temperatures ($T \pm 5\text{K}$) of phase transitions of Al-based AMA, hate rate 10 K/min

| AMA | T_1, K | T_2, K | T_3, K |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ | 491 | 501 | 532 |
| $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ | 458 | 474 | 510 |

Здійснено термообробку у кисневому середовищі АМС до температур, які попередньо визначено із DSC-кривих (рис. 1 та табл. 1) (T_1 – температура зародження нанокристалів; T_2 – температура росту нанокристалів; T_3 – температура сталої нанокристалізації) [9].

Однією із вимог до конструктивних матеріалів є їх корозійна тривкість у агресивних середовищах. Досліджено корозійну тривкість аморфних та відпалених за різних температур (табл. 1) сплавів на основі алюмінію у 1 M водному розчині КОН методом циклічної вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі в межах сканування потенціалу $-1,5 \dots +1,0$ V за швидкості розгортки потенціалу 50 mV/s. Для дослідження процесів розчинення – іонізації АМС-електродів в 1 M водному розчині КОН використовували триелектродну комірку. Робочим електродом був АМС у вигляді стрічки товщиною $35 \mu\text{m}$, шириною 20 mm з площею контактуючої поверхні 1 cm², допоміжний електрод – платиновий, порівняння – каломелевий. Вольтамперометричні вимірювання проводили в термостатованій комірці при температурі розчину $293 \pm 0,5$ K за допомогою приладу Potentiostat type EP 20 A. Розрахунок електрохімічних параметрів корозії аморфних сплавів проводили за рівнянням Тафеля: $\eta = a + b \lg i$, де η – перенапряга, V; i – густина струму, A/cm². За нахилом тафелівських прямих в координатах $\eta = f(\lg i)$ знаходили коефіцієнти a та b .

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Алюмінієві сплави широко використовуються не лише як конструкційні матеріали, електроди виділення водню але й як електродні матеріали у хімічних джерелах струму [10, 11].

Підвищена увага до алюміній-повітряних елементів пов'язана як з їх високою питомою енергією, так і з доступністю та низькою вартістю алюмінію. Основна перешкода комерційному застосуванню цих елементів виникає внаслідок високої швидкості самочинної корозії алюмінію в лужних розчинах і в умовах розімкнутого ланцюга, і протягом розряду. Оскільки АМС володіють вищою корозійною тривкістю в порівнянні із кристалічними аналогами тому однією з галузей їх застосування є виробництво електродних матеріалів для ХДС. Окрім того підвищувати корозійну тривкість можна створюючи нанокompatитні матеріали аморфна матриця / нанокристали алюмінію та/або інтерметалічні сполуки.

Досліджено корозійну тривкість вихідних та відпалених АМС у 1 M водному розчині КОН. У табл. 2 наведено електрохімічні параметри корозії, зокрема потенціал (E_{corr}) густина

струму корозії (i_{corr}) та пасивації (i_{pass}) та потенціальна ділянка пасивації (ΔE_{pass}) АМС $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ та $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ при різних температурах термобробки в 1 М водному розчині КОН.

Таблиця 2. Електрохімічні параметри корозії аморфних сплавів $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ та $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ в 1 М розчині КОН відпаленого при різних температурах нанокристалізації

Table 2. Electrochemical characteristics of AMA $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ and $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ heating at different temperatures of nanocrystallization in 1 M KOH

| | Цикл | $-E_{\text{corr}}$, V | $i_{\text{corr}} \times 10^5$, A/cm ² | ΔE_{pass} , mV | i_{pass} , mA/cm ² | | $-E_{\text{corr}}$, V | $i_{\text{corr}} \times 10^5$, A/cm ² | ΔE_{pas} , mV | i_{pass} , mA/cm ² | |
|---------------------------------------|---------------------|------------------------|---|-------------------------------|--|--|------------------------|---|------------------------------|--|--|
| | вихідний | | | | | | вихідний | | | | |
| $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ | 1 | 1,10 | 0,46 | 900 | 5,55 | $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ | 1,14 | 5,37 | 1040 | 8,51 | |
| | 5 | 1,13 | 5,26 | 820 | 2,10 | | 1,19 | 10,7 | 890 | 4,27 | |
| | $T_1 = 491 \pm 5$ K | | | | | | $T_1 = 458 \pm 5$ K | | | | |
| | 1 | 1,25 | 0,29 | 1280 | 8,26 | | 1,10 | 11,0 | 1140 | 1,14 | |
| | 5 | 1,20 | 3,47 | 980 | 1,96 | | 1,19 | 2,80 | 960 | 4,91 | |
| | $T_2 = 501 \pm 5$ K | | | | | | $T_2 = 474 \pm 5$ K | | | | |
| | 1 | 1,26 | 11,5 | 880 | 8,73 | | 1,16 | 5,11 | 1170 | 7,43 | |
| | 5 | 1,20 | 11,8 | 970 | 1,58 | | 1,19 | 10,9 | 890 | 6,64 | |
| | $T_3 = 515 \pm 5$ K | | | | | | $T_3 = 491 \pm 5$ K | | | | |
| | 1 | 1,3 | 20,8 | 1320 | 1,36 | | 1,18 | 8,51 | 1040 | 9,66 | |
| 5 | 1,20 | 12,2 | 990 | 1,53 | 1,19 | 34,4 | 930 | 5,74 | | | |

Як видно із табл. 2, що внаслідок поляризації вихідного АМС – електроду $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ потенціал корозії дещо зсувається в катодний бік, густина струму корозії зростає, відповідно зростає швидкість окиснення сплаву.

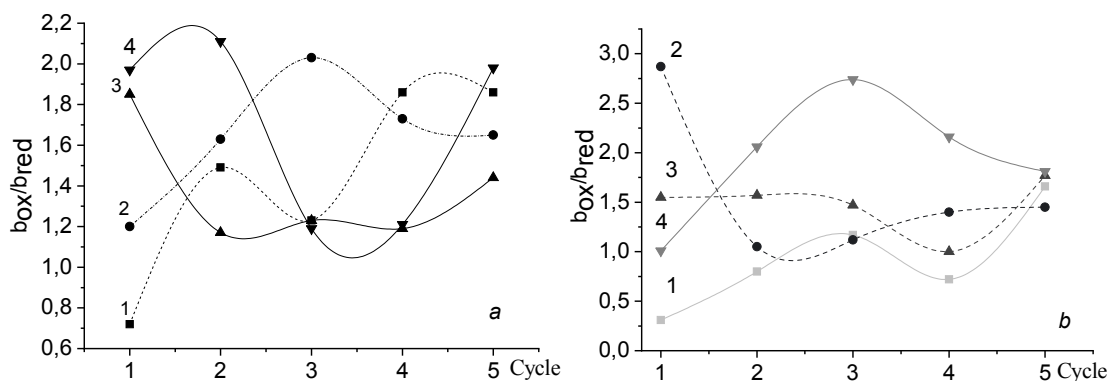


Рис. 2. Залежність швидкості електрохімічного окиснення ($b_{\text{ox}}/b_{\text{red}}$) вихідних та відпалених АМС при температурах T_2 , T_3 , T_4 від циклу поляризації: а) $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ (1 - вихідний, 2 - 458 K, 3 - 474 K, 4 - 491 K); б) $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ (1 - вихідний, 2 - 491 K, 3 - 501 K, 4 - 515 K).

Fig. 2. Dependence of electrochemical oxidation rate ($b_{\text{ox}}/b_{\text{red}}$) initial and annealed AMAs at temperatures T_2 , T_3 , T_4 on the polarization cycle: а) $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ (1 - $T_1 = 300$ K, 2 - $T_2 = 458$ K, 3 - $T_3 = 474$ K, 4 - $T_4 = 491$ K); б) $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ (1' - $T_1 = 300$ K, 2' - $T_2 = 491$ K, 3' - $T_3 = 501$ K, 4' - $T_4 = 515$ K).

Внаслідок відпалу при температурах зародження, росту та формування нанофази швидкість корозії зростає. Внаслідок відпалу $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ у аморфній матриці формуються трьохвимірні нанокристали, які при контакті із агресивним середовищем є центрами корозії.

Повна заміна Y на Gd приводить до активації електрохімічних реакцій, не дивлячись на це АМС-електрод витримує поляризаційне навантаження від -1.5 до +1.0 V. Корозійне тестування відпалених АМС $\text{Al}_{87}\text{Y}/\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ в 1 М водному розчині КОН показує, що поверхневі реакції окиснення інтенсифікуються, тому значення густини струму корозії зростають, швидкість електрохімічного окиснення зростає, однак реакції є необоротні, на що вказують значення $b_{\text{ox}}/b_{\text{red}}$, які для всіх сплавів є більші за 1 (рис. 2).

ВИСНОВКИ

Отже, досліджено корозійні властивості вихідних та відпалених АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ та $Al_{87}Gd_5Ni_8$ в 1 М розчині КОН. Показано, що заміна Y на Gd, а також відпал аморфних сплавів практично не змінює корозійну тривкість. Потенціал корозії лежить в межах -1,1...-1,2 V, густина струму корозії набуває значень порядку 10^{-5} A/cm². Слід зазначити що, для обох сплавів характерна велика пасиваційна ділянка з $\Delta E_{pass} \sim 1,0$ V, густина струмів пасивації знижується для АМС легованого ітрієм, що вказує на формування захисних поверхневих шарів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Comparison of corrosion behaviors between Ti-based bulk metallic glasses and its composites / Y.J. Yang, Z.S. Jin, X.Z. Ma, Z.P. Zhang, H. Zhong, M.Z. Ma, X.Y. Zhang, G. Li, R.P. Liu // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 750. – P. 757–764.
2. Danyliak M.-O. M., Boichyshyn L.M., Pandiak N.L. Hydrogen Evolution Reaction on the Oxidized surface of the Fe-based amorphous alloys / *Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering.* – 2018. – Vol. 133(4). – P.1103–1107.
3. Boichyshyn L., Danyliak M.-O., Kotur B. Surface structure and catalic activity of amorphous metallic alloys Fe-Nb-B-RE (RE=Y, Gd, Tb, Dy) in alkaline solution // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 35(7–8). – P. 623–629.
4. Inoue A. New aluminium base alloys // *Advances in Physical Metallurgy*, edit. S. Banerjee and R.V. Ramanujan. - Amsterdam: Gordon & Breach Publishers. – 1996. – P. 127–134
5. Kovbuz M.O., Hertsyk O.M., Bednarska L.M. The peculiarity of adsorption of inorganic and organic nitrogen containing compounds on amorphous metals surfaces // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 17(7). – P.565–574.
6. Brett Christopher M. A., Gomes Isabel A. R., Jenny P. S. The effect of inhibitor anions // *Corros. Sci.* – 1994. –Vol. 36(6). –P. 915–925.
7. Zhong Z.C., Jiang X.Y., Greer A.L. Microstructure and hardening of Al-based nanophase composites // *Mater. Sci. Eng.* –1997. –Vol. 226–228. – P.531–535.
8. Корозія аморфних металевих сплавів на основі заліза в середовищі нітрат- та нітрит- іонів / О. Герцик, М. Ковбуз, Л. Беднарська та ін. // *Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. вип.* – 2002. – № 3. – С.189–194.
9. Khrushchuk Kh., Hula T., Boichyshyn L. Kinetic parameters of nanostructures of the Al-based amorphous alloys // *7th International research and practice conference “Nano- technology and nanomaterials”.* – 2019. – P. 27–30.
10. Mori R. Electrochemical properties of a rechargeable aluminium-air battery with a metal-organic framework as air cathode material // *Royal Society of Chemistry Advances.* – 2017. – Vol. 7. – P. 6389–6395.
11. Заверач Є.М., Стремецкий О.І., Свінтіцький А.В. Карбонові кислоти як інгібітори корозії алюмінію в лужних розчинах // *Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки.* – 2018. – № 2. – С. 46–50.