

## РОЛЬ ДИФУЗІЇ ПРОДУКТІВ ОКСИДНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ У ПРОЦЕСАХ КОРОЗІЇ АЛЮМІНІЄВИХ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ

О. М. ГЕРЦИК, Х. І. ХРУЩИК, М. О. КОВБУЗ,  
В. К. НОСЕНКО, С. А. КОРНІЙ, Н. Л. ПАНДЯК

<sup>1</sup> Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів;

<sup>2</sup> Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова, Київ;

<sup>3</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>4</sup> Національний лісотехнічний університет України, Львів

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено корозійну тривкість аморфного та кристалічного сплавів  $Al_{87}Ni_8Y_5$  у 0,5 М водному розчині NaCl з різною швидкістю сканування потенціалу поверхні електрода (10; 20; 50 та 100 mV/s). Визначено електрохімічні характеристики кристалічних Al, Ni та Y у розчині натрій хлориду. Розраховано коефіцієнти дифузії іонів  $Al^{3+}$  та  $Ni^{2+}$ . Встановлено, що сплави йонізуються у цьому розчині у три стадії, а швидкість дифузії  $Al^{3+}$  з приелектродного шару нижча, ніж йонів  $Ni^{2+}$ .

**Ключові слова:** аморфні сплави, корозійна тривкість, електрохімічні характеристики, коефіцієнт дифузії.

Corrosion resistance of amorphous and crystalline  $Al_{87}Ni_8Y_5$  alloys in 0.5 M aqueous NaCl solution with different scanning speed of the electrode surface potential (10; 20; 50 and 100 mV/s) was investigated by cyclic voltammetry. The electrochemical properties of crystalline Al, Ni, and Y in sodium chloride solution were determined. The diffusion coefficients of  $Al^{3+}$  and  $Ni^{2+}$  ions were calculated. It was found that the ionization of the alloys in 0.5 M aqueous NaCl solution occurred in three stages, and the diffusion rate of  $Al^{3+}$  from the electrode layer was lower than the diffusion of  $Ni^{2+}$  ions.

**Keywords:** amorphous metallic alloy, corrosion resistance, electrochemical characteristics, diffusion coefficient.

**Вступ.** Електрохімічна корозія спричиняє руйнування металів та їх сплавів під час контакту з розчином або плівкою електроліту [1–3]. Корозійні процеси відбуваються у декілька стадій, а їх швидкості залежать, у першу чергу, від електродного потенціалу металу. Взаємодію металу з електролітом поділяють на два етапи, які просторово розділені, але кінетично спряжені: анодне розчинення (окиснення) металу та перехід його у розчин у вигляді йонів [4–6].

Окиснення металу, згідно зі законами електрохімічної кінетики, визначає його електродний потенціал, що пропорційний енергії активації. Швидкість реакції тим більша, що нижча енергія активації і вищі концентрації реагентів та температура [7]. Однак для гетерогенних процесів важливе значення має також відведення продуктів корозії від реакувальної поверхні металу [8], які гальмують корозію, формуючи на поверхні електрода плівку, що перешкоджає проникненню активних окисників у метал. Однак швидка дифузія металевих йонів з поверхні в розчин стимулює корозію.

Тому необхідно вивчити корозійну тривкість аморфного сплаву (АМС)  $Al_{87}Ni_8Y_5$  у водному розчині натрій хлориду, ідентифікувати стадії корозії і за результатами такого комплексного дослідження рекомендувати шляхи її підвищення.

**Експериментальна частина.** Вплив дифузії металевих йонів – продуктів окиснення аморфної поверхні сплаву  $Al_{87}Ni_8Y_5$ , отриманого методом надшвидкого охолодження розплаву, на їх взаємодію з агресивним середовищем визначали методом циклічної вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі з автоматичним часовим скануванням заданого потенціалу поверхні металу  $v$  (10; 20; 50; 100 mV/s). Вимірювали у термостатованій комірці при  $298 \pm 0,5$  К приладом Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R з частотою фіксування 2 point/s: АМС-електрод/0,5М розчин  $NaCl|Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{sat}$ . Щоб ідентифікувати стадії корозії аморфного сплаву, досліджували електрохімічні процеси індивідуальних кристалічних компонентів, а також кристалічного. Кількість йонів у приелектродному шарі та коефіцієнти дифузії розраховували за рівнянням Рендлса–Шевчика [9–11]:

$$i_{max} = 2,69 \cdot 10^5 \cdot C_0 \sqrt{Dvz^3},$$

де  $i_{max}$  – максимальна густина струму окиснення,  $A/m^2$ ;  $C_0$  – концентрація йонів в об'ємі електроліту,  $mol/m^3$ ;  $z$  – кількість електронів;  $v$  – швидкість розгортки потенціалу,  $V/s$ . Коефіцієнт дифузії йонів з поверхні сплаву у розчин

$$D = \frac{i_{max}^2}{2,69^2 \cdot 10^{10} \cdot C_0^2 \cdot v \cdot z^3}, \quad m^2/s.$$

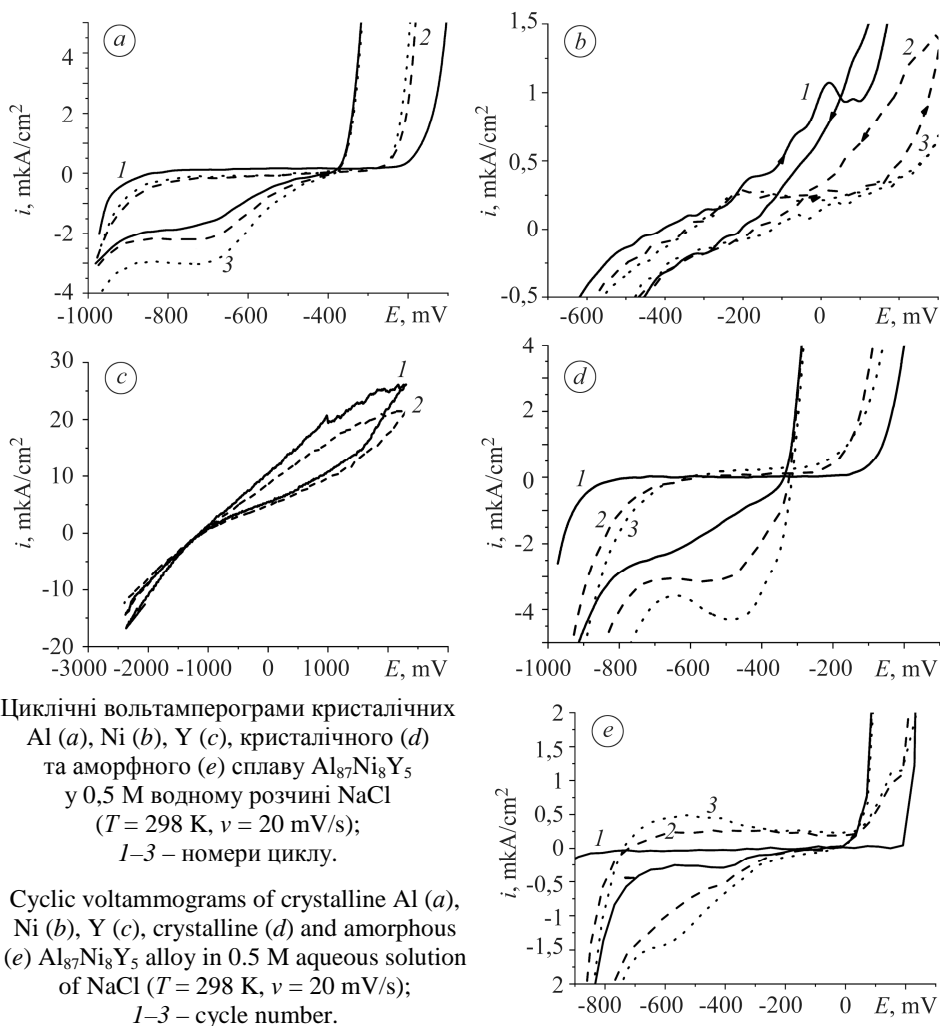
**Результати та їх обговорення.** Під час контакту з агресивним середовищем оксиди на поверхні металу утворюються, коли переважає швидкість дифузії частинок окиснювача, або всередині первинної оксидної плівки, якщо переважає швидкість дифузії йонів або атомів металу. Здебільшого ці значення приблизно рівні і товщина оксидної плівки зростає поблизу зовнішньої поверхні. Циклічною вольтамперометрією вдається реалізувати на поверхні металу процес, в якому беруть участь йони тільки з дуже тонкого приелектродного шару середовища. Внаслідок цього виникає помітний градієнт концентрації реагентів, через що в електрохімічних реакціях задіяні всі активні йони у приповерхневому шарі електроліту.

Результати електрохімічних досліджень кристалічних компонентів сплаву (див. рисунок) вказують на високу активність алюмінію у 0,5 М розчині  $NaCl$ . Початковий потенціал цього електрода до зняття вольтамперограм становив  $-913$  mV, а після триразового сканування потенціалу від  $-1000$  до  $+300$  mV зсунувся в анодний бік до  $-891$  mV. Струми, які виникають під час самочинного розчинення кристалічного алюмінію, практично не змінюються. Зсув електродного потенціалу в анодний бік пояснюють формуванням на поверхні оксидних плівок, про що свідчить велика пасивна ділянка в межах від  $-900$  до  $-190$  mV (див. рисунок, графік *a*).

Кристалічний  $Ni$  ( $E_{ion} = 7,663$  eV) йонізується за додатніших, ніж кристалічний  $Al$  потенціалів  $-(661 \div 484)$  mV. На вольтамперограмі (цикл 1) з'являються три максимуми ( $-200 \dots -65 \dots +50$  mV), які описують окиснення нікелю в досліджуваному розчині (див. рисунок, графік *b*). За сканування потенціалу впродовж 185 і 315 с з'являється чітко виражений максимум при  $-200$  mV, який відповідає сумарному окисненню нікелю. На катодній вітці проявляється досить чіткий пік відновлення ( $Ni^{n+} \rightarrow Ni^0 - ne^-$ ) при  $-150$  mV. Корозійна тривкість кристалічного ітрію у розчині є низька, значення стаціонарного потенціалу знаходяться у межах  $-(1224 \div 1156)$  mV, відповідно. Він активно розчиняється у всьому досліджуваному діапазоні потенціалів (див. рисунок, графік *c*).

Циклічні вольтамперограми аморфного та кристалічного сплаву (див. рисунок, графіки *d*, *e*) також різняться за формою. Початковий потенціал розчинення аморфного дещо катодніший, ніж кристалічного  $-(1124 \dots -1026)$  mV. Однак після циклічної вольтамперометрії зсувається на  $300$  mV в анодний бік, що вказує на утворення захисних поверхневих шарів, які щільніші, ніж на кристалічному зраз-

ку. В інтервалі  $-(200 \div 100)$  mV простежується пік, що відповідає окисненню  $Ni^{2+}$ . Оскільки вміст нікелю у сплаві незначний, його висота суттєво менша, ніж піка при  $+150$  mV, який відповідає сумарному доокисненню поверхні сплаву і формуванню захисних шарів з  $Al_xO_y$ ,  $Ni_xO_y$  та  $Y_xO_y$ . В агресивному середовищі на поверхні сплаву атоми металу йонізуються, а поверхня стає анодною. Позитивні йони металу, що утворилися, і вивільнені електрони переміщуються в плівці окремому. Електрони рухаються помітно швидше, а йони металу дифундують із меншою швидкістю або дефектними місцями кристалічної ґратки оксиду, чи у проміжках між її вузлами. У цьому випадку особливо важливі заряд, розмір і коефіцієнт дифузії йонів.



Враховуючи, що другий і третій піки (див. рисунок, графіки d, e) зумовлені електрохімічною реакцією окиснення компонентів сплаву, досліджували зміну густини струму піка залежно від швидкості розгортки потенціалу, щоб розрахувати концентрацію генерованих йонів у приелектродному шарі та їх коефіцієнти дифузії згідно з рівнянням Рендлса–Шевчика.

Вважали, що другий пік на вольтамперограмі характеризує розчинення нікелю з поверхні АМС, а третій – алюмінію. Розраховували коефіцієнти дифузії  $D$  для дво- та тризарядних йонів (див. таблицю). Максимальні струми ( $i_{max}$ ,  $\mu A/cm^2$ ) і кількість електрики ( $Q$ ,  $\mu A \cdot s$ ), які відповідають концентрації виділених частинок

під час реакції, за появи другого піка у діапазоні потенціалів  $-250 \div +20$  mV дещо зростають з тривалістю процесу. Концентрація реагуючих частинок у приелектродному шарі підвищується за всіх швидкостей розгортки потенціалу. Однак при  $V_{\text{sweep}} = 100$  mV/s у приелектродному шарі продукту їх на два порядки менше, ніж при 10 mV/s. Значення коефіцієнта дифузії частинок, що виділяються за нижчих швидкостей розгортки, на порядок менші. З поступовим збільшенням швидкості розгортки ефективні його значення дещо зростають, а концентрація йонів у приелектродному шарі знижується. В діапазоні потенціалів  $+(20 \div 300)$  mV процеси значно активніші, ніж при  $-250 \div +20$  mV. Концентрація заряджених частинок у приелектродному шарі зі збільшенням швидкості розгортки дещо знижується, але вища, ніж у попередньому випадку, приблизно на один–два порядки. Це узгоджується із нижчими значеннями коефіцієнта дифузії, які можуть свідчити про повільніше відведення частинок з приелектродного шару. Вищі значення максимальних струмів анодних процесів у діапазоні  $+(20 \div 300)$  mV може зумовлювати також хемосорбція від'ємно заряджених йонів.

**Розраховані значення коефіцієнта дифузії йонів металів  
у 0,5 М водному розчині NaCl**

$V_{\text{sweep}}$ , mV/s	$t$ , s	$i_{\text{max}}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$Q$ , $\mu\text{A}\cdot\text{s}$	$C_0$ , mol/l	$D$ , $\text{m}^2/\text{s}$	$i_{\text{max}}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$Q$ , $\mu\text{A}\cdot\text{s}$	$C_0$ , mol/l	$D$ , $\text{m}^2/\text{s}$
другий пік ( $\text{Ni}^{2+}$ )					третій пік ( $\text{Al}^{3+}$ )				
10	260	0,17	4,97	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	0,73	234,06	$9,7 \cdot 10^{-8}$	$2,89 \cdot 10^{-7}$
	520	0,21	4,70	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$7,71 \cdot 10^{-4}$	0,45	108,74	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$5,19 \cdot 10^{-7}$
	780	0,29	6,44	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$3,77 \cdot 10^{-4}$	0,40	123,27	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$3,18 \cdot 10^{-7}$
20	130	0,02	0,11	$4,6 \cdot 10^{-11}$	$2,14 \cdot 10^{-3}$	0,38	149,93	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$9,82 \cdot 10^{-8}$
	260	0,23	1,72	$7,1 \cdot 10^{-10}$	$9,21 \cdot 10^{-4}$	1,02	153,58	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$6,78 \cdot 10^{-7}$
	390	0,27	2,49	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$6,14 \cdot 10^{-4}$	1,14	132,61	$5,4 \cdot 10^{-8}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$
50	52	0,04	0,12	$5,0 \cdot 10^{-11}$	$2,35 \cdot 10^{-3}$	0,22	28,46	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$3,95 \cdot 10^{-7}$
	104	0,08	0,32	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$	1,06	40,01	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$4,50 \cdot 10^{-6}$
	156	0,14	0,45	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$1,29 \cdot 10^{-3}$	1,45	34,56	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$
100	26	0,09	0,14	$5,8 \cdot 10^{-11}$	$4,68 \cdot 10^{-3}$	0,14	17,66	$7,0 \cdot 10^{-9}$	$2,24 \cdot 10^{-7}$
	52	0,11	0,22	$9,1 \cdot 10^{-11}$	$2,46 \cdot 10^{-3}$	2,63	23,56	$9,0 \cdot 10^{-9}$	$4,36 \cdot 10^{-5}$
	78	0,12	0,23	$9,5 \cdot 10^{-11}$	$2,77 \cdot 10^{-3}$	2,27	19,02	$7,0 \cdot 10^{-9}$	$5,41 \cdot 10^{-5}$

Тут  $t$  – тривалість електрохімічної реакції.

Поверхня електрода під час електрохімічної реакції може видозмінюватися, наприклад, пасивуватися оксидними чи гідроксидними плівками. Електропровідність оксидів нижча від поверхні чистого металевого сплаву, тому вони підвищують опір. У цьому випадку значення  $i_{\text{max}}$  повинні знижуватися, але проявляється зворотний ефект: струми (другий пік) зростають, що вказує на несуттєвий вплив поверхневої плівки на провідність системи електрод–плівка–розчин.

## ВИСНОВКИ

З допомогою циклічної вольтамперометрії встановлено, що йонізація сплаву  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  у 0,5 М водному розчині  $\text{NaCl}$  тристадійна. На вольтамперній кривій простежуються окремі піки при  $-600$ ;  $-180$  та  $+150$  mV. Перший має адсорбційну природу, другий – відповідає окисненню  $\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ , третій – окисненню алюмінію з виходом йонів  $\text{Al}^{3+}$  у розчин. Швидкість дифузії  $\text{Al}^{3+}$  з приелектродного шару нижча, ніж йонів  $\text{Ni}^{2+}$ . У цьому випадку формуються переважно гідроксидно-оксидні поверхневі шари.

1. *Inhibition of the corrosion of aluminum alloy in aqueous solution of ethylene glycol by the rhamnolipid biocomplex* / I. M. Zin', V. I. Pokhmurs'kyi, O. P. Khlopyk, O. V. Karpenko, T. Ya. Pokyn'broda, S. A. Kornii, M. B. Tymus' // *Materials Science*. – 2020. – **55**, № 5. – P. 633–639.  
(*Інгібування корозії алюмінієвого сплаву у водно-етиленгліколевому розчині рамноліпідним біокомплексом* / І. М. Зін', В. І. Похмурський, О. П. Хлопик, О. В. Карпенко, Т. Я. Покин'брода, С. А. Корній, М. Б. Тимусь // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2019. – **55**, № 5. – С. 21–26.)
2. *Influence of chemical composition on the structure, mechanical, and corrosion properties of cast alloys of the Al–Mg–Sc system* / O. P. Ostash, S. Ya. Polyvoda, A. V. Narivskyi, R. V. Chepil, V. Ya. Podhurska, V. V. Kulyk // *Materials Science*. – 2021. – **56**, № 4. – P. 570–576.  
(*Вплив хімічного складу на структуру та механічні і корозійні властивості литих сплавів системи Al–Mg–Sc* / О. П. Остап, С. Я. Поливода, А. В. Нарівський, Р. В. Чепіль, В. Я. Подгурська, В. В. Кулик // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2020. – **56**, № 4. – С. 122–127.)
3. *Influence of structurization of amorphous metallic alloys  $\text{Al}_{87}\text{Y}_{5-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_{8-y}$  ( $x = 0, 1, 5$ ;  $y = 0, 4$ ) on their mechanical properties* / L. Boichyshyn, M. Kovbuz, O. Hertsyk, V. Nosenko, B. Kotur // *Physics of the Solid State*. – 2013. – **55**, № 2. – P. 243–246.
4. *Вплив мікроструктури сплавів системи Al–Zn–Mg–Cu на механізм руйнування авіа-конструкцій* / О. В. Аболіхіна, В. А. Знова, О. І. Семенець, Ю. М. Подрезов // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2021. – **57**, № 1. – С. 20–27.
5. *Mazhar A. A., Arab S. T., and Noor E. A. The role of chloride ions and pH in the corrosion and pitting of Al–Si alloys* // *J. Appl. Electrochem*. – 2001. – **31**. – P. 1131–1140.
6. *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, A. Budniok, and E. Łągiewka // *J. of Phys.: Conf. Ser.* – 2007. – **79**, № 1. – P. 012–033.
7. *Van Gheem E., Vereecken J., and LePen C. Influence of different anions on the behaviour of aluminium in aqueous solutions* // *J. Appl. Electrochem*. – 2002. – **32**. – P. 1193–1200.
8. *Danyliak M.-O. M. and Boichyshyn L. M. Corrosion resistance of amorphous alloys  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{REM}_2$  (REM = Y, Gd, Tb, Dy) in NaCl medium* // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. – 2020. – **42**. – P. 977–987.
9. *Nanocrystallization and structure of  $\text{Fe}_{78.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_{6.0}\text{B}_{14.0}$  amorphous alloy* / L. Bednarska, S. Mudry, M. Kovbuz, O. Hertsyk, G. Haneczok, and M. Karolus // *J. of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – **354**, № 35–39. – P. 4359–4362.
10. *Фізико-хімічні особливості аморфних сплавів  $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5(\text{Ni}/\text{Fe})_8$*  / Л. М. Бойчишин, М. О. Ковбуз, О. М. Герцик, Б. Я. Котур, В. К. Носенко // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. – 2013. – **11**, № 2. – С. 313–321.
11. *Гасюк І. М., Угорчук В. В., Угорчук О. М. Визначення коефіцієнта дифузії іонів літію в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  методами циклічної вольтамперометрії та спектроскопії електродного імпедансу* // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2011. – **12**, № 1. – С. 244–252.

Одержано 14.04.2021