

УДК 54-161+544.653.22

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2021.66.068>

Христина ХРУЩИК, Лідія БОЙЧИШИН, Оксана САПАЦІНСЬКА

ПАСИВАЦІЙНЕ ОКИСНЕННЯ ПОВЕРХНІ АМС $Al_{87}Ni_8Y_5$ У ПРИСУТНОСТІ ОКСИГЕНОВІСНИХ ІНГІБІТОРІВ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: khrushchyk.chem@gmail.com*

Досліджено корозійну тривкість аморфного металевго сплаву (АМС) $Al_{87}Ni_8Y_5$ у розчині 0,5 М натрій хлориду. Методом потенціометрії з'ясовано, що самочинне окиснення поверхні в присутності $KMnO_4$ та $K_2Cr_2O_7$ концентрацією $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л відбувається зі зміщенням поверхневого потенціалу в анодний бік. Методом вольтамперометрії визначено потенціали та густину струму корозії. Введення калій дихромату в 0,5 М розчин $NaCl$ приводить до суттєвого зміщення $E_{кор.}$ в анодний бік, що свідчить про утруднення корозійних процесів, а введення в розчин додатків $NaNO_2$ та $KMnO_4$ приводить до зсуву потенціалів корозії в катодний бік. Найпомітніша зміна елементного складу на поверхні АМС $Al_{87}Ni_8Y_5$ простежується у розчині з додатками калій перманганату.

З'ясовано, що багаті Оксигеном додатки ($NaNO_2$, $K_2Cr_2O_7$ і $KMnO_4$) помітно сповільнюють процеси виділення іонів Al^{3+} , які відбуваються у потенціалі -180 мВ. Аніони оксигеновмісних солей стимулюють рівномірне окиснення АМС і інгібують вихід у розчин продуктів електрохімічного процесу окиснення металів поверхні, але не запобігають початковій стадії взаємодії металів поверхні АМС з іонами Cl^- .

Доведено, що легуючий елемент Ітрій за відповідного потенціалу у присутності оксигеновмісних солей ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $NaNO_2$) окиснюється до Y^{3+} , «заліковує» дефекти нерозчинного пасиваційного окисно-гідроксидного шару з металевих компонентів на поверхні АМС $Al_{87}Ni_8Y_5$.

Ключові слова: оксигеновмісні інгібітори, аморфні металеві сплави, корозійна тривкість, пасиваційні шари.

Вступ

Розвиток методів обробки металів тиском, які дають змогу виконувати суттєві пластичні деформації, сприяв пошуку відповідних для цього металевих матеріалів. Такими пластичними властивостями володіють аморфні металеві сплави (АМС) на основі Алюмінію з нанокристалічною структурою [1–5], які утворюють нанофазові композити з ікосаедричною фазою, покритою тонким шаром Алюмінію. Такі структури найчастіше утворюються в стрічках, отриманих моментальним гартуванням розплавів $Al-Ni-Ln$ ($Ln = Ce, Y, La$). Товщина обволікаючих алюмінієвих

шарів досягає 10 нм і сприяє рівномірному розподілові інтерметалідів Al_3Ni і $\text{Al}_{11}(\text{Ce}, \text{La})_3$, що зумовлює високі механічні їхні характеристики [1, 2].

Для оптимізації антикорозійних особливостей АМС, тобто для ліпшої пасивації їхньої поверхні в агресивних середовищах, використовують інгібітори процесів розчинення сплавів різної дії. Найперше це ізолюючі тонкошарові покриття поверхні полімерами або благороднішими матеріалами. Відомий також спосіб покриття поверхні порівняно менш благородними металами, які легко піддаються окисненню, утворюючи на поверхні оксидні або гідроксидні захисні шари [6–10]. Однак такі самочинно утворені захисні шари бувають недостатньо однорідними, тому для їхнього ущільнення використовують збагачені на кисень сполуки [11–15]. За теорією корозії [16] на поверхні сплаву утворюється захисний оксид легуючого елемента, який ускладнює дифузію та окиснення основного металу. Відповідно легуючий компонент Me^* має формувати оксидузахисну плівку (задовольняти умови суцільності), тобто об'єм поверхневого оксиду має бути більшим за об'єм металу на поверхні електрода, з якого він утворений [17].

Перелік методів і способів формування та модифікування функціональних покриттів на різних матеріалах постійно зростає, що пояснюється неухильним розширенням сфери використання традиційних матеріалів і новітніх розробок у цій сфері, а також генеруванням нових оригінальних наукових ідей і створенням технічних рішень, реалізованих на основі цих ідей [18, 19]. Спроби врахувати максимально можливу кількість істотних чинників, що визначають експлуатаційні властивості матеріалів з покриттями, також сприяють розширенню класів і типів покриттів і методів їх формування [20, 21]. Існує багато різних варіантів функціональних покриттів, зокрема хімічні, гальванічні, дифузійні та ін. Хімічні покриття часто застосовують для підсилення існуючих на металевій поверхні самочинно створених оксидних шарів, які однак недостатньо володіють захисними властивостями у експлуатаційних умовах. Для ущільнення захисних шарів проводять доокиснення приповерхневих металевих атомів хімічними або електрохімічними способами у присутності кисневмісних солей: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaNO_2 , KMnO_4 [22]. У відповідних потенціалах аніони розряджаються з виділенням активного кисню. Цей спосіб додаткового антикорозійного захисту застосовано до аморфного металевого сплаву $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$.

Методика експерименту

Досліджено корозійну тривкість АМС $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ у 0,5 М розчині натрій хлориду. Інгібування корозійних процесів проводили шляхом додавання до 50 мл розчину 0,5 М натрій хлориду 10 мл розчинів NaNO_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ концентрацією $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Взаємодію поверхні АМС $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ із компонентами агресивного середовища оцінено потенціометричним методом [23], фіксуючи значення стабільного значення потенціалу (E , мВ) і густин струмів (i , мкА/см^2) у самочинному окисненні АМС в досліджуваних розчинах у термостатованій комірці за температури $293 \pm 0,5$ К.

Дослідження корозійної тривкості стрічки АМС проводили методом циклічної вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі [24] зі швидкістю розгортки потенціалу в часі 20 мВ/с в діапазоні потенціалів від -1000 до $+300$ мВ. Робочим електродом була пластинка з досліджуваного аморфного сплаву площею $0,15 \text{ см}^2$, електродом порівняння каломелевий, допоміжним – платинова пластинка площею 4 см^2 . Вольтамперометричні вимірювання проводили в термостатованій комірці за

температури $293 \pm 0,5$ К за допомогою приладу Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R в елементі типу: АМС-електрод|0,5 М водний NaCl|Hg/Hg₂Cl₂/KCl_{нас.} За результатами потенціодинамічних досліджень визначено потенціал ($E_{кор.}$, В) та густину струму ($i_{кор.}$, мкА/см²) корозії в присутності різних інгібіторів.

За залежностями $i=f(t)$ обчислено кількість електрики (Q), витраченої на електрохімічний процес, який відбувається на межі поділу фаз АМС/розчин

$$Q=I \cdot t; \quad C=\frac{Q}{FV} \quad (1),$$

де Q – кількість електрики, Кл; I – сила струму, А; t – час, с; C – концентрація розчину, моль/л; V – об'єм розчину, л.

Також проведено потенціостатичне дослідження у потенціалах -600 , -180 і $+150$ мВ, які визначено з ВА, у 0,5 М водному розчині NaCl та з додаванням інгібіторів та із залежностей $i=f(t)$ визначено ефективність інгібіторів корозії. З цих даних за рівнянням Рандлеса-Шевчика визначено коефіцієнт дифузії йонів з поверхні сплаву у розчин [25]

$$D = \frac{i_{\max}^2}{2.69^2 \cdot 10^{10} \cdot C_0^2 \cdot \nu \cdot z^3} \quad (2),$$

де i_{\max} – максимальна густина струму процесу окиснення, А/м²; C_0 – концентрація йонів в об'ємі електроліту, моль/м³; D – коефіцієнт дифузії йонів, м²/с; z – кількість електронів; ν – швидкість розгортки потенціалу, В/с.

Дослідження поверхні АМС проводили методом скануючої електронної мікроскопії з X-променевим енергодисперсійним мікроаналізом [26] на базі растрового мікроскопа електронного – мікроаналізатора РЕММА-102-02. Зображення поверхні фіксували у вторинних (SEI) та пружно відбитих (BSI) електронах.

Результати та обговорення

На рис. 1 зображено результати потенціометричних досліджень самочинної корозії АМС Al₈₇Ni₈Y₅ протягом 30 хв в аерованому та деаерованому 0,5 М водних розчинах NaCl, а також розчинах NaCl з додатками інгібітора. Якщо у присутності кисню у фоновому розчині NaCl сплав Al₈₇Ni₈Y₅, який володіє самочинно створеною захисною поверхневою плівкою, є досить стійким протягом 1800 с, то у відсутності кисню цей шар вже після 600 с поступово розчиняється аж до утворення плівки аквакомплексів після 1400 с взаємодії зразка з агресивним середовищем.

Найвищою окиснюючою здатністю володіє K₂Cr₂O₇. Його інгібуюча ефективність описана в літературі [27, 28], але відома також і його канцерогенна дія, тому пошук нових нетоксичних інгібіторів цього типу актуальний. Ми запропонували використати ще й NaNO₂ і KMnO₄. Додаток NaNO₂ виявляє початкову інгібуючу дію до 400 с від початку розчинення Al₈₇Ni₈Y₅, після чого також простежується стрімкий зсув потенціалу до $-0,65$ В із мінімумом значення за 600 с, який, очевидно, свідчить про те, що в цьому випадку NO₂⁻ в ПЕШ виявляє відновні властивості. Хромат-іон сприяє росту захисної оксидної плівки, що відображається додатнішими значеннями потенціалів АМС-електрода. Мікрофотографії поверхні АМС зображено на рис. 2. Як видно усі інгібітори доокиснюють поверхню та створюють більш однорідні поверхневі шари. Найбільш однорідна пасивуюча плівка утвори-

лася на АМС, який витримано в розчині з додатками калій перманганату. Про це свідчить зміна елементного складу (табл. 1). На поверхні АМС зменшується ат. % металевих компонентів сплаву і фіксується 10,70 ат.% кисню. Витримуючи АМС у калій перманганаті, концентрація кисню на поверхні АМС в 10 разів більша порівняно з іншими інгібіторами.

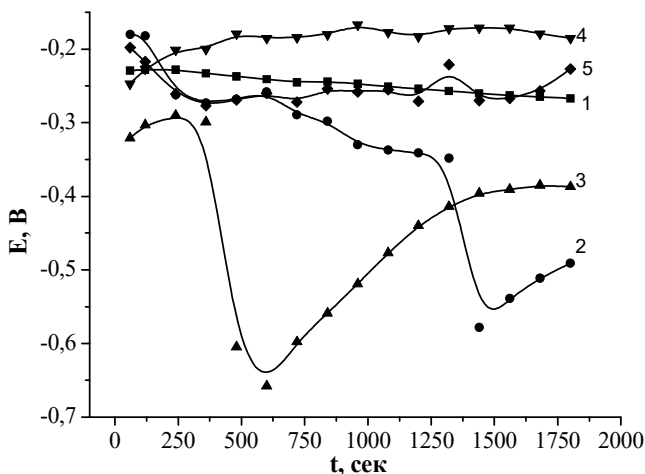
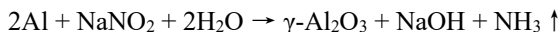


Рис. 1. Потенціометричні залежності АМС $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ в аерованому (1) та деаерованому (2) водних 0,5 М розчинах NaCl , а також у розчинах NaCl з додатками $4 \cdot 10^{-3}$ М інгібіторів NaNO_2 (3), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (4), KMnO_4 (5).

Fig. 1. Potentiometric dependences of AMAs $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ in aerated (1) and deaerated (2) aqueous 0.5 M NaCl solutions, as well as in NaCl solutions with the addition of $4 \cdot 10^{-3}$ M inhibitors of NaNO_2 (3), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (4), KMnO_4 (5).

Вплив запропонованих інгібіторів на корозійний процес у розчинах натрій хлориду можна пояснити так. Як відомо [29], одним з найпопулярніших анодних інгібіторів нейтральних середовищ з окисними властивостями для забезпечення ефективного захисту металу є нітрит натрію. Тому необхідно підтримувати рН розчину в певних межах, позаяк у значенні рН нижче 5 може відбуватися розкладання NaNO_2 . У разі зсуву рН в позитивний бік зростає ефективність захисної дії нітриту натрію згідно з реакцією



Вже у рН, що дорівнює 6,2–6,4, відбувається ефективне утворення захисної плівки на поверхні алюмінію за рахунок взаємодії компонентів АМС Ni і Y з продуктами реакції та до ущільнення пасиваційних шарів. Перманганат-іон MnO_4^- (цей загальноновизнаний окиснювач) [30] може існувати в декількох окиснених формах, які визначаються кількістю прийнятих від молекули окиснювача електронів у нейтральному або слабкокислому середовищі відновлюється до чотиривалентного, але доокиснюється поверхня АМС, в тім числі утворюються нерозчинні оксиди ітрію.

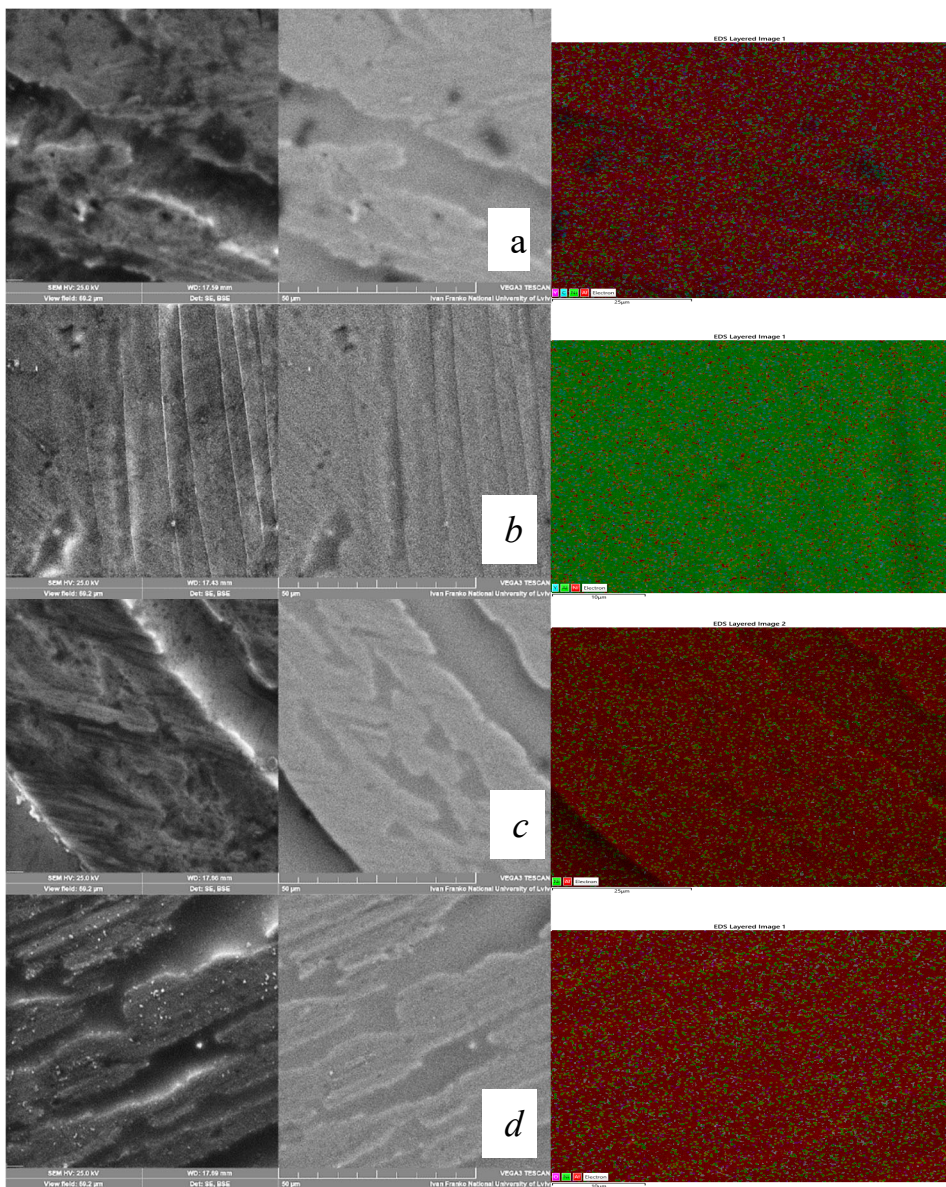


Рис. 2. РЕМ-зображення поверхні АМС $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ після потенціометричного дослідження в водному $0,5 \text{ M}$ розчині NaCl (а), а також у розчинах NaCl з додатками $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ інгібіторів NaNO_2 (б), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (с), KMnO_4 (д).

Fig. 2. SEM -image of the surface of AMAs $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ after potentiometric research in aqueous 0.5 M NaCl solution (a), and in NaCl solutions with the addition of $4 \cdot 10^{-3}$ M inhibitors NaNO_2 (b), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (c), KMnO_4 (d).

Таблиця 1

Елементний склад поверхні АМС $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ після потенціометричного дослідження в 0,5 М розчині NaCl та з додатками інгібіторів

Table 1

Elemental composition of surface of AMAs $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ after potentiometric investigation in 0.5 M NaCl solution and with the addition of inhibitors

0,5 М розчин NaCl	Al	Y	Ni	O	Інші елементи
без інгібітора	85,18	5,02	9,75	—	0,05
NaNO_2	83,76	5,20	9,11	1,85	0,08
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	84,13	4,51	9,96	1,38	0,02
KMnO_4	75,74	4,05	8,56	10,7	0,95

Отже, внаслідок самочинного окиснення поверхні в розчині NaCl у присутності кисневмісних інгібіторів знижується концентрація алюмінію та ітрію, а зростає концентрація нікелю. Найбільш помітна зміна елементного складу на поверхні АМС $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ в розчині з додатками калій перманганату. Мікрофотографії поверхні засвідчують, що в цьому розчині сформувалися бездефектні поверхневі захисні шари. Поверхневі потенціали, які виникають на межі поділу АМС/розчин, зсуваються в анодний бік у розчині з додатками калію дихромату та калію перманганату, що свідчить про вищу корозійну тривкість АМС.

Корозія більшості металів у нейтральних розчинах відбувається з кисневою деполяризацією, і її швидкість сильно залежить від швидкості перебігу катодної реакції йонізації кисню і підведення кисню до кородуючої поверхні металу. Відповідно, швидкість електрохімічної корозії металів у розчинах солей залежить від природи солі та її концентрації. Розчини солей, які володіють окиснювальними властивостями, підвищують швидкість електрохімічної корозії металів, якщо ці солі є катодними деполяризаторами, але якщо вони пасивують метал, то швидкість корозії значно знижується. Тому ми провели вольтамперометричне дослідження корозійної тривкості АМС у розчині натрій хлориду.

На рис. 3, a,b,c,d зображено вольтамперні криві у розчині 0,5 М NaCl з додатками відповідних інгібіторів. Проведено триразове сканування потенціалу в межах $-1000...+300$ мВ. З результатів вольтамперометрії визначені величини потенціалів ($E_{\text{кор}}$) і густин струмів ($i_{\text{кор}}$) корозії $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ у розчинах досліджуваних інгібіторів (табл. 2).

Як відомо [31], у нейтральних середовищах ширше, ніж у кислих, застосовують анодні та змішані інгібітори корозії, що сприяють утворенню стійкого пасивного стану металу. Такими інгібіторами корозії є хромати, фосфати, молібдати, нітриди та інші солі неорганічних кислот, алкіл- або арилкарбоксилати, амінокислоти, сульфонати. Видно, що введення в розчин натрій хлориду інгібіторів змінює хід вольтамперних кривих, а відповідно і електрохімічних характеристик процесу, які наведено в табл. 2.

При введенні калій дихромату в 0,5 М розчин NaCl приводить до суттєвого зміщення $E_{\text{кор}}$ в анодний бік, що свідчить про утруднення корозійних процесів. Варто

звернути увагу на те, що введення в розчин додатків NaNO_2 і KMnO_4 приводить до зсуву потенціалів корозії в катодний бік.

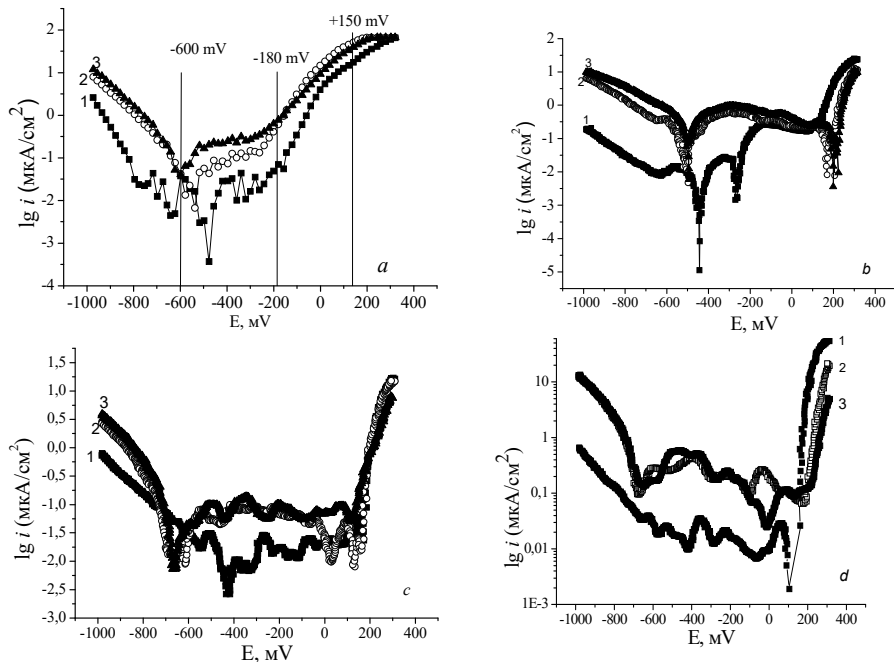


Рис. 3. Вольтамперні криві АМС $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ у 0,5М водному розчині NaCl (а) та з добавками $4 \cdot 10^{-3}$ М NaNO_2 (b), KMnO_4 (c), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (d), $T = 298 \pm 2\text{K}$.

Fig. 3. Voltammetric curves AMAs $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ in 0.5M aqueous NaCl solution (a) and with additives $4 \cdot 10^{-3}$ M NaNO_2 (b), KMnO_4 (c), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (d), $T = 298 \pm 2\text{K}$.

Однак струми корозії в розчинах усіх інгібіторів залишаються незмінними і коливаються в інтервалі 10^{-8} А/см². Характерним для всіх ВА $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, які зняті в присутності інгібітора, є широка пасиваційна ділянка, яка фіксується від E_1 до E_2 , значення яких наведено в табл. 2. Найширша пасиваційна ділянка спостерігається в розчині фонового електроліту з додатками NaNO_2 та KMnO_4 .

Щоб з'ясувати інгібуючу дію неорганічних додатків, проведено поляризацію АМС у потенціалі -180 мВ, який визначено з ВА (рис. 3, а) та фіксування залежностей $i=f(t)$. За цими залежностями розраховано кількість електрики, яка затрачається на доокиснення поверхні, причому в присутності інгібіторів її значення значно зростає. За рівнянням 1 розрахована концентрація йонів в приелектродному шарі у 0,5 М водному розчині NaCl . Як видно з обчислень за рівнянням 2, коефіцієнти дифузії йонів до межі поділу фаз, тобто до поверхні АМС зменшуються на 7 порядків у потенціостатичній поляризації АМС за -180 мВ.

Дослідження поверхні АМС методом електронної скануючої мікроскопії після поляризації АМС у -180 мВ у присутності інгібіторів виявили, що утворюються

оксидно-гідроксидні шари, в яких підвищений вміст ітрій оксиду (III) (рис. 4). На рис. 4 показано СЕМ-зображення АМС $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ після поляризації за -180 мВ у $0,5$ М водному розчині NaCl та з додатками $4 \cdot 10^{-3}$ М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Таблиця 2

Електрохімічні параметри АМС $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ розчинення під час ВА у $0,5$ М водному розчині NaCl з додатками $4 \cdot 10^{-3}$ М інгібіторів

Table 2

Electrochemical parameters of AMAs $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ dissolution during VA in 0.5 M aqueous NaCl solution with the addition of $4 \cdot 10^{-3}$ M inhibitors

Інгібітор	Номер циклу	$E_{\text{кор}}$, мВ	$\log i_{\text{кор}}$, мкА/см ²	E_1 , мВ	$\log i_1$, мкА/см ²	E_2 , мВ	$\log i_2$, мкА/см ²	$ \Delta E $, мВ
Без інгібітора	1	-473	-3,5	-447	-1,85	-146	-1,33	301
	2	-542	-2,2	-509	-1,34	-258	-0,88	251
	3	-596	-1,4	-521	-0,67	-237	-0,34	284
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1	+115	-2,8	-676	-1,47	+69	-1,52	745
	2	-105	-2,2	-669	-1,02	-137	-0,76	532
	3	-13	-1,6	-669	-0,86	-55	-1,14	614
KMnO_4	1	-710	-2,6	-398	-1,94	+170	-1,65	568
	2	-733	-2,1	-593	-1,25	+129	-2,04	722
	3	-697	-2,1	-598	-1,27	+123	-1,26	721
NaNO_2	1	-788	-5,1	-396	-1,85	+144	-0,54	540
	2	-650	-2,4	-593	-0,75	+171	-2,04	764
	3	-515	-1,9	-599	-0,22	+207	-1,53	806

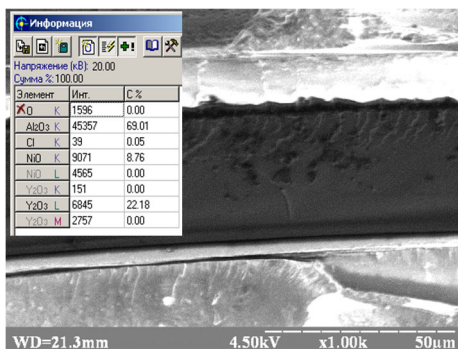
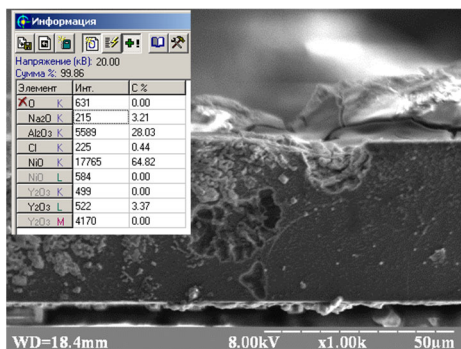


Рис. 4. СЕМ-зображення АМС $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ після поляризації у -180 мВ у $0,5$ М водному розчині NaCl (а) та з додатками $4 \cdot 10^{-3}$ М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Fig. 4. SEM-image of AMAs $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ after polarization at -180 mV in 0.5 M aqueous NaCl solution (a) and with applications of $4 \cdot 10^{-3}$ M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

З рис. 4, а видно, що внаслідок впливу поляризації в розчині натрій хлориду відбувається корозія поверхні АМС із утворенням пітингів, які з часом покриваються нерозчинними продуктами електрохімічної реакції. На поверхні утворюється пасивуюча плівка візуально, яку можна розділити на дві складові: 1) первинна тонка, яка прилягає до поверхні АМС; 2) вторинна не щільна, з тріщинками та дефектами. Однак у випадку АМС нерегулярність мікроструктури поверхневого шару Al_2O_3 не забезпечує бар'єру для проникнення йонів Cl^- до металевої поверхні. Включення Y_2O_3 , який нерозчинний у фоновому водному розчині і підсилює захисну антикорозійну функцію поверхневого шару, є недостатніми.

Таблиця 3

Фізико-хімічні параметри електрохімічного процесу за -180 мВ в $0,5$ М водному розчині NaCl

Table 3

Physico-chemical parameters of the electrochemical process at -180 mV in 0.5 M aqueous NaCl solution

Номер циклу	t, с	i_{max} , мКА/см ²	Q, мКА·с	C_0 , моль/л	D, м ² /с
Без інгібітора					
1-ий	130	0,02	0,11	$4,6 \cdot 10^{-11}$	$2,14 \cdot 10^{-3}$
2-ий	260	0,23	1,72	$7,1 \cdot 10^{-10}$	$9,21 \cdot 10^{-4}$
3-ий	390	0,27	2,49	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$6,14 \cdot 10^{-4}$
NaNO_2					
1-ий	130	0.97	280.85	$2,28 \cdot 10^{-9}$	$1,47 \cdot 10^{-10}$
2-ий	260	0.98	142.24	$2,04 \cdot 10^{-9}$	$4,14 \cdot 10^{-11}$
3-ий	390	0.97	134,24	$1,34 \cdot 10^{-9}$	$1,86 \cdot 10^{-11}$
KMnO_4					
1-ий	130	0.99	220.21	$5,67 \cdot 10^{-9}$	$6,05 \cdot 10^{-11}$
2-ий	260	0.98	197.63	$3,19 \cdot 10^{-9}$	$2,64 \cdot 10^{-11}$
3-ий	390	0.96	129.04	$1,41 \cdot 10^{-9}$	$1,75 \cdot 10^{-11}$
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$					
1-ий	130	0.91	547.23	$2,91 \cdot 10^{-9}$	$1,08 \cdot 10^{-10}$
2-ий	260	0.86	308.29	$1,47 \cdot 10^{-9}$	$5,05 \cdot 10^{-11}$
3-ий	390	0.85	136.00	$1,39 \cdot 10^{-9}$	$1,56 \cdot 10^{-11}$

Додавання до фонового електроліту калій дихромату та інших оксигеновмісних інгібіторів приводить до формування щільного бездефектного первинного пасиваційного шару, який ізолює поверхню АМС від впливу Cl^- іонів. На СЕМ – зображенні (рис. 4, b) не простежується пітингів, первинний пасиваційний шар є рівномірним товщиною $2,5$ мкм.

Враховуючи аналіз вищенаведених експериментальних результатів, можна зробити висновок, що багаті Оксигеном добавки (NaNO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і KMnO_4) помітно сповільнюють процеси виділення йонів Al^{3+} , який відбувається у потенціалах –

180 мВ. Отже, аніони оксигеновмісних солей стимулюють рівномірне окиснення АМС, тим самим інгібують вихід у розчин продуктів електрохімічного процесу окиснення металів поверхні, але не запобігають початковій стадії взаємодії металів поверхні АМС з іонами Cl^- . Легуючий елемент Ітрій за відповідного потенціалу у присутності оксигеновмісних солей ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , NaNO_2) окиснюється до Y^{3+} , «заліковує» дефекти та формує нерозчинну антикорозійну окисно-гідроксидну сітку з металевих компонентів на поверхні АМС $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Inoue Banerjee S., Ramanujan R.V.* New aluminium base alloys. *Advances in Physical Metallurgy*. 1996. P. 127–134.
2. *Zhong Z.C., Jiang X.Y., Greer A.L.* Microstructure and hardening of Al-based-nanophasecomposites. *Mater. Sci. Eng.* 1997. Vol. A226–228. P. 531–535. ([https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)80062-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)80062-7)).
3. *Brown G.M., Shimizu K., Kobayashi K.* The growth of a porous oxide film of a unique morphology by anodic oxidation of an Al-0.5 wt% Ni alloy. *Corrosion Science*. 1998. Vol. 40(9). P. 1575–1586. ([https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00068-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00068-7)).
4. *Mazhar A.A., Arab S.T., Noor E.A.* The role of chloride ions and pH in the corrosion and pitting of Al–Si alloys. *J. Appl. Electrochem.* 2001. Vol. 31. P. 1131–1140. (<https://doi.org/10.1023/A:1012039804089>).
5. *Kovbuz M.O., Bilyk O.M., Boichyshyn L.M.* Influence of chloride ion concentration on electrochemical dissolution of amorphous alloy. *Visn. Lviv. Univer. Ser. Chim.* 1995. Vol. 35. P. 10–14. (in Ukrainian).
6. *Van Gheem E., Vereecken J., Le Pen C.* Influence of different anions on the behaviour of aluminium in aqueous solutions. *J. Appl. Electrochem.* 2002. Vol. 32. P. 1193–1200. (<https://doi.org/10.1023/A:1021656820760>).
7. *Stoev P., Lytovchenko S., Hirka I.* Chemical corrosion and protection of metals. 2019. *Navch. Posibnyk*. P. 212. (in Ukrainian).
8. *Kloet J., Schmidt W., Hassel A., Stratmann M.* The role of chromate in filiform corrosion inhibition. *Electrochimica Acta*. 2003. Vol. 48. P. 1211–1222. ([https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00829-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00829-0)).
9. *Mansour A.N., Melendres C.A.* A Study of the structure and the morphology of oxide films on amorphous Al–Fe–Ce alloys by XPS and SEM. *J. Elektrochem. Soc.* 1995. Vol. 142(6). P.196–1967. (<https://doi.org/10.1149/1.2044223>).
10. *Wood G.E.* Porous anodic films on aluminium. *Oxides Oxide Films*. 1972. Vol. 2. P. 167–279.
11. *Yakovleva N.M., Yakovlev A.N., Repnykova E.A., Chupachina E.A.* Microporosity of dense anode Al_2O_3 films. *Inorg. Mater.* 2003. Vol. 39(4). P. 456–461. (in Russian).
12. *Hertsyk O., Kovbuz M., Bednarska L., Kavchak N.* Characteristics of self-dissolution of new amorphous alloys based on aluminum. *Visn. Lviv. Univer. Ser. Chim.* 2004. Vol. 44. P. 263–266. (in Ukrainian).
13. *Chidambaram D., Clayton C.R., Halada G.P., Kendig M.W.* Surface pretreatments of aluminum alloy AA2024-T3 and formation of chromate conversion coatings. (I) Composition and electrochemical behavior of the oxide film. *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151(11) P. B605–B612. (<https://doi.org/10.1149/1.1804811>).
14. *Uma Rames Krishna Lagudu, Ashwin M. Chockalingam, Laertis Ekonomikos and Babu S.V.* Role of Potassium Permanganate-Based Solutions in Controlling the Galvanic

- Corrosion at Al–Co Interface. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2013. Vol. 2(3). P. 81. (<https://doi.org/10.1149/2.016303jss>).
15. *Uma Rames Krishna Lagudu, Babu S.V.* Effect of Transition Metal Compounds on Amorphous SiC Remova Rates. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2014. Vol 3(6). P. 219–226. (<https://doi.org/10.1149/2.021406jss>).
 16. *Desai M.N., Desai S.M., Gandhi M.H., Shah C.B.* Effect of potassium permanganate on corrosion and wear properties of ceramic coatings manufactured on CP-aluminum by plasma electrolytic oxidation. *Corrosion inhibitors for aluminium and aluminium-based alloys. Part I.* 1971. Vol. 18(4). P. 8–13. (<https://doi.org/10.1108/eb006818>).
 17. *Roy A., Sahoo K.L., Chatterraj I.* Electrochemical response of AlNiLa amorphous and devitrified alloys. *Corr. Sci.* Vol. 49(6). 2007. P. 2486–2496. (<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.12.007>).
 18. *Peng Liu, Qing-yu Shi, Yuan-bin Zhang.* Microstructural evaluation and corrosion properties of aluminium matrix surface composite adding Al-based amorphous fabricated by friction stir processing. *Composites Part B: Engineering.* Vol. 52. P. 137–142. (<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.04.019>).
 19. *Xiao-Lin Zhang* The role of yttrium oxide on the corrosion resistance of BTSE silane films on AA6061. *Met. Finish.* 2011. Vol. 109(4–5). P. 39–43. ([https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(11\)80067-X](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(11)80067-X)).
 20. *Molin S., Persson Å.H., Skafte T.L., Smits huysen A.L., Jensen S.H., Andersen K.B., Xu H., Chen M., Hendriksen P.V.* Effective yttrium based coating for steel interconnects of solid oxide cells: Corrosion evaluation in steam-hydrogen atmosphere. *J. Power Sources.* 2019. Vol. 440. P. 226814. (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226814>).
 21. *Hao Lin, Wenping Liang, Qiang Miao, Shan Li, et al.* Constructing self-supplying Al₂O₃-Y₂O₃ coating for the γ-TiAl alloy with enhanced oxidation protective ability. *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 522(30). P. 146439. (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146439>).
 22. *Qi Chen, Zhicheng Yan, Lingyu Guo, Hao Zhang, Lai-Chang Zhang, Weimin Wang.* Role of maze like structure and Y₂O₃ on Al-based amorphous ribbon surface in MO solution degradation. *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 318(15). P. 114318. (<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114318>).
 23. *Hebert R.* Effect of cold-rolling on the crystallization behavior of amorphous Al₈₈Y₇Fe₅ alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. Vol. 327. P. 728–732. (<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.059>).
 24. *Mikio Fukuhara, Tomoyuki Kuroda, Fumihiko Hasegawa, et al.* Anodic oxidization of Al–Y amorphous alloy ribbons and their capacitive properties. *J. Alloys Comp.* 2019. Vol. 779. P. 757–762. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.346>).
 25. *Zhiqiang Xu, Yifei Xu, An Zhang, Jiangyong Wang, Zumin Wang.* Oxidation of amorphous alloys. *J. Mater. Sci. Technol.* 2019. Vol. 34. P. 1977–2002. (<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.02.015>).
 26. *Yasakau K.A., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S.* Corrosion and Corrosion Protection of Aluminum Alloys *Encyclopedia of Interfacial Chemistry.* 2018. P. 115–127. (<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13870-3>).
 27. *Gao M.H., Zhang S.D., Yang B.J., Qiu S., Wang H.W. Wang J.Q.* Prominent inhibition efficiency of sodium nitrate to corrosion of Al-based amorphous alloy. *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 530. P. 147211. (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147211>).
 28. *Pokhmurskii V.I., Zin I.M., Vynar V.A., Bily L.M.* Contradictory effect of chromate inhibitor on corrosive wear of aluminium alloy. *Corr. Sci.* 2011. Vol. 53(3). P. 904–908. (<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.009>).
 29. *Zhang L.M., Zhang S.D., Ma A.L., Umoh A.J., Hu H.X., Zheng Y.G., Yang B.J., Wang J.Q.* Influence of cerium content on the corrosion behavior of Al–Co–Ce amorphous alloys in

- 0.6 M NaCl solution. J. Mat. Sci. Tech. 2019. Vol 35(7). P. 1378–1387. (<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.03.014>).
30. Lei Jin, Le Zhang, Kaige Liu, Zhigang Che, Kai Li, Ming Zhang, Bo Zhang. Preparation of Al-based amorphous coatings and their properties J. Rare Earths. 2020. Vol. 39(3). P. 340–347. (<https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.04.018>).
 31. Vargel. C. The oxide film and passivity of aluminium. Corrosion of Aluminium. 2020. P.91–111. (<https://doi.org/10.1016/b978-0-08-099925-8.00010-7>).

SUMMARY

Khrystyna KHRUSHCHYK, Lidiya BOICHYSHYN, Oksana SAPATSINSKA

PASSIVATION OXIDATION OF THE SURFACE OF AMA $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ IN THE PRESENCE OF OXYGEN-CONTAINING INHIBITORS

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyryla and Methodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: khrushchych.chem@gmail.com*

The corrosion resistance of the amorphous metal alloy AMAs $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ in a solution of 0.5 M sodium chloride was studied. It was established by the method of potentiometry that spontaneous oxidation of the surface in the presence of KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ with a concentration of $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l occurs with a shift of the surface potential to the anode side. The potentials and current density of corrosion were determined by voltammetry. The introduction of potassium dichromate in 0.5 M NaCl solution leads to a significant shift of E_{corr} in the anode direction, which indicates the difficulty of corrosion processes.

However, the corrosion currents in the solutions of all inhibitors remain unchanged and fluctuate in the range of 10^{-8} A/cm². Characteristic of all VA of $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, which are removed in the presence of the inhibitor is a wide passivation area. The widest passivation region is observed in the background electrolyte solution with the addition of NaNO_2 and KMnO_4 . To establish the inhibitory effect of inorganic applications, the AMAs was polarized at a potential of –180 mV, the ion diffusion coefficients to the phase separation limit were calculated to be reduced by 7 orders of magnitude at the potentiostatic polarization of the AMAs at –180 mV. The surface of the AMAs was studied by electron scanning microscopy and X-ray energy dispersion analysis.

The most noticeable change in the elemental composition on the surface of AMAs $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ in solution with the addition of potassium permanganate. Surface microphotographs indicate that defect-free surface protective layers have formed in this solution. Based on the analysis of the above experimental results, we can conclude that oxygen-rich applications (NaNO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ and KMnO_4) significantly slow down the release of Al^{3+} ions, which occurs at a potential of –180 mV. Therefore, the anions of oxygen-containing salts that stimulate the uniform oxidation of AMAs thereby inhibit the release into solution of the products of the electrochemical oxidation process of surface metals, but do not prevent the initial stage of interaction of surface metals of AMAs with Cl^- ions.

The alloying element Y at the appropriate potential in the presence of oxygen-containing salts ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , NaNO_2) is oxidized to Y^{3+} , «cures» the defects of the insoluble passivation oxide-hydroxide layer of metal components on the surface of AMAs $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$.

Keywords: oxygen-containing inhibitors, amorphous metal alloys, corrosion resistance, passivation layers

Стаття надійшла 20.08.2021.
Після доопрацювання 08.09.2021.
Прийнята до друку 30.09.2021.