

УДК 54-161+544.653.22

*Христина ХРУЩИК, Лідія БОЙЧИШИН*

## **ЗМІНА МІКРОТВЕРДОСТІ ТЕМПЕРАТУРНО МОДИФІКОВАНИХ НА РІЗНИХ СТАДІЯХ НАНОКРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Al–Ni–(RE≡Y, Gd) ТА ЇХ КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ У ПРОЦЕСІ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,  
e-mail: hrystynahrushchykchemist@ukr.net*

*Досліджено процеси каталітичного виділення водню алюмінієвими аморфними сплавами  $Al_{87}Y_3Ni_8$ ,  $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ ,  $Al_{87}Gd_3Ni_8$  в лужному розчині 1 М калій гідроксиду. Методом енергодисперсійного аналізу визначено елементний склад поверхні АМС-електроду до і після реалізації процесу виділення водню в лужному середовищі 1М КОН. Визначено різницю мікротвердості вихідних та термічно модифікованих при температурах фазових переходів АМС на основі Al в інтервалі 1 піку нанокристалізації АМС-електродів до і після процесу виділення водню.*

*Ключові слова: аморфні металеві сплави (АМС), нанокристали, мікротвердість, реакції виділення водню.*

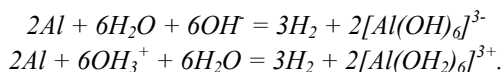
### **Вступ**

Властивості аморфних металевих сплавів (АМС) визначаються природою основного металу, а також композицією легуючих додатків [1, 2]. Змінюючи елементний склад АМС можна розширювати області їх застосування. АМС на основі алюмінію, леговані перехідним та рідкісноземельним елементом можуть проявляти каталітичну дію в різних окиснювально-відновлювальних процесах, в тому числі, в реакціях виділення водню, зберігаючи при цьому високу опірність до корозії [3, 4]. Мета роботи – дослідження аморфних та наноструктурованих сплавів на основі алюмінію, легованих Y та Gd, як електродів виділення водню з лужних розчинів.

Актуальною науковою проблемою є синтез та акумулювання водню сплавами металів. Електрохімічний синтез водню можна регулювати шляхом зміни елементного складу електродів, концентрації електроліту, зміною температури електрохімічної системи [5]. Перспективними для застосування у каталітичних реакціях виділення водню є аморфні металеві сплави, які володіють високою корозійною стійкістю, тому можуть використовуватися як електроди виділення водню в агресивних середовищах в широкому діапазоні рН. Важливим напрямком також є

акумуляції водню, яке відбувається на катоді з можливим утворенням металогідриду.

Відомо, що аморфні металеві сплави на основі алюмінію є достатньо корозійностійкими у середовищах, рН яких є близьким до нейтрального, однак, електроди на основі Al розчиняються у сильно лужних та кислих водних розчинах, внаслідок чого виділяється водень [3–4]:

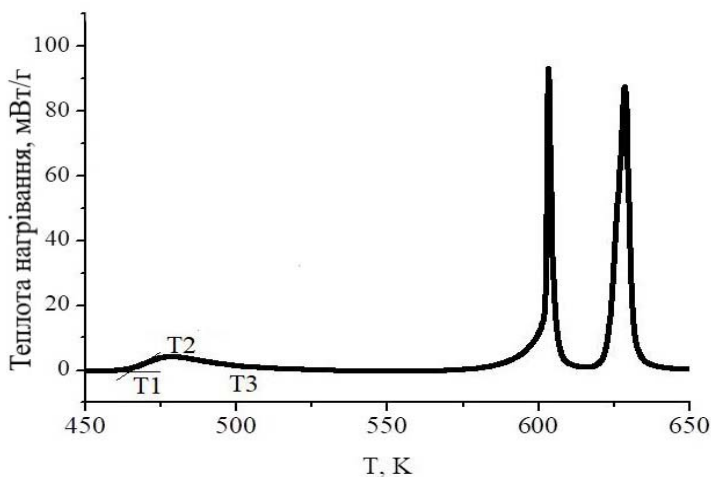


Гомогенна структура поверхні аморфних сплавів сприяє формуванню суцільної бездефектної захисної плівки і, тим самим, зумовлює високий хімічний опір [6].

### Матеріали та методика дослідження

Аморфні сплави на основі Al наступного складу:  $Al_{87}Y_5Ni_8$ ,  $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ ,  $Al_{87}Gd_5Ni_8$ , виготовлені методом швидкого гартування розплаву на обертовому мідному барабані ( $10^6$  K/с) у вигляді стрічки товщиною 30 мкм і шириною 20 мм, передані для дослідження з Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, м. Київ.

АМС досліджували методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) зі швидкістю нагріву 10 K/хв в Інституті матеріалознавства Сілезького університету із застосуванням калориметра Perkin-Elmer Pyris 1. Із ДСК-кривих (рис. 1) визначено температури зародження ( $T_1$ ), росту ( $T_2$ ) та формування нанокристалів  $\alpha$ -Al ( $T_3$ ).



**Рис. 1.** ДСК-крива АМС на основі алюмінію  $Al_{87}Gd_5Ni_8$  зі швидкістю нагріву 10 K/хв.

**Fig. 1.** DSC-curve of Al-based AMA of  $Al_{87}Gd_5Ni_8$  with a heating rate of 10 K/min.

Із ДСК-кривих (рис.1) визначено температури зародження ( $T_1$ ), росту ( $T_2$ ) та формування нанокристалів  $\alpha$ -Al ( $T_3$ ). Результати експерименту наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Температури фазових переходів ( $T \pm 5K$ ) АМС на основі Al в інтервалі піку I нанокристалізації АМС за швидкості сканування температури 10 K/хв

Table 1

Temperatures ( $T \pm 5K$ ) of phase transitions of Al-based amorphous alloys at first stage of nanocrystallization of AMAs of heating rate- 10 K/min

AMC	$T_1, K$	$T_2, K$	$T_3, K$
$Al_{87}Y_5Ni_8$	491	501	515
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	441	456	481
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	458	474	491

Термічна обробка зразків АМС електродів для дослідження електрокаталітичного виділення водню проводилася нагріванням АМС у кисневмісному середовищі зі швидкістю нагрівання  $1^\circ C/хв$  до  $T_1, T_2, T_3$ .

Для дослідження хімічних процесів виділення водню із лужних розчинів АМС-електроди піддавали циклічній поляризації в потенціостатичному режимі протягом 30 хв. Вимірювання проводили з використанням приладу Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R в термостатованій комірці ( $T = 293 \pm 0,5 K$ ) із використанням гальванічного елементу: АМС-електрод|1 М водний  $KOH|Ag/AgCl/KCl_{нас}$ . Методом Віккерса приладом ПМТ-3 визначали мікротвердість електродів до і після виділення водню. Морфологію поверхні зразків досліджували за допомогою енергодисперсійного мікроаналізу на базі електронного мікроскопа РЕММА-102-02 [6].

### Результати дослідження та їх обговорення

Контроль виділення водню на температурно модифікованих електродах АМС:  $Al_{87}Y_5Ni_8$ ,  $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ ,  $Al_{87}Gd_5Ni_8$  проводили при потенціалі  $-1,2 V$  у потенціостатичному режимі протягом 30 хв. У 1 М розчині  $KOH$ , при  $T = 15 \pm 1^\circ C$  та  $r_{атм} = 751 \pm 5$  мм.рт.ст. Із залежностей густини струму від тривалості реакції розраховували об'єм водню, виділеного з 1 М розчину  $KOH$  на АМС-електродах. Результати дослідження подані у таблиці 2. Для оцінки стану електроду до і після електролізу виміряли величини мікротвердості (див. табл. 2).

Температурно модифікований сплав  $Al_{87}Gd_5Ni_8$  до  $T_3$  розчиняється у лужному середовищі.

Аналізуючи результати досліджень, видно, що трикомпонентні аморфні металеві сплави:  $Al_{87}Y_5Ni_8$  та  $Al_{87}Gd_5Ni_8$  після термообробки при температурах фазових переходів в інтервалі I піку нанокристалізації АМС, мають вищу мікротвердість, ніж чотирикомпонентний аморфний сплав  $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ .

Сплав  $Al_{87}Y_5Ni_8$  нагрітий до температури  $T_3$ , тобто сталої нанокристалізації, виділяє відносно велику кількість водню –  $1,02$  мл/см<sup>2</sup> порівняно з іншими АМС і володіє найбільшою мікротвердістю –  $3,6$  ГПа. Мікротвердість вихідних та зразків, що піддавали термообробці до температур  $T_1, T_2, T_3$  до і після реалізації процесу виділення водню зменшується на  $0,3$ – $0,4$  ГПа, що може свідчити про придатність аморфного сплаву  $Al_{87}Y_5Ni_8$  до багаторазового застосування.

Таблиця 2

Мікротвердість зразків АМС на основі Al до і після виділення водню та об'єм водню виділеного з 1 М розчину КОН ( $H_{v1}$  – мікротвердість АМС до виділення водню,  $V$  – об'єм виділеного водню,  $H_{v2}$  – мікротвердість АМС після виділення водню)

Table 2

Microhardness of Al-based amorphous alloys before and after the reaction of hydrogen release in alkaline environment ( $H_{v1}$  – microhardness of Al-based amorphous alloys before the reaction of hydrogen release,  $V$  – volume of hydrogen released,  $H_{v2}$  – microhardness of Al-based amorphous alloys after the reaction of hydrogen release)

АМС	Нагрівання до, К	$H_{v1}$ , ГПа	$V_{H_2}$ , мл/см <sup>2</sup>	$H_{v2}$ , ГПа
Al <sub>87</sub> Y <sub>5</sub> Ni <sub>8</sub>	вихідний	3,52	0,39	3,12
	T <sub>1</sub> = 491	3,83	0,55	3,3
	T <sub>2</sub> = 501	3,65	0,35	3,41
	T <sub>3</sub> = 515	3,88	1,02	3,6
Al <sub>87</sub> Y <sub>4</sub> Gd <sub>1</sub> Ni <sub>8</sub>	вихідний	3,23	0,65	1,81
	T <sub>1</sub> = 441	2,46	1,17	1,58
	T <sub>2</sub> = 456	2,66	0,97	1,73
	T <sub>3</sub> = 481	2,97	0,7	1,92
Al <sub>87</sub> Gd <sub>5</sub> Ni <sub>8</sub>	вихідний	3,27	0,22	2,58
	T <sub>1</sub> = 458	3,42	0,82	2,18
	T <sub>2</sub> = 474	3,87	0,37	1,95
	T <sub>3</sub> = 491	3,93	–	–

Сплав легований 1 ат. % Gd є менш механічно стійким, ніж сплав, який легований 5 ат. % Y, проте простежується тенденція, що при збільшенні температури термообробки ( $T_1 < T_2 < T_3$ ) Al<sub>87</sub>Y<sub>4</sub>Gd<sub>1</sub>Ni<sub>8</sub> мікротвердість збільшується до і після реалізації процесу виділення водню, як вихідних так і термооброблених АМС. За температури зародження нанокристалів T<sub>1</sub> електрод Al<sub>87</sub>Y<sub>4</sub>Gd<sub>1</sub>Ni<sub>8</sub> каталізує виділення найбільшої кількості водню – 1,17 мл/см<sup>2</sup> серед досліджуваних зразків, проте, його мікротвердість – 1,58 ГПа значно менша, ніж у випадку сплаву Al<sub>87</sub>Y<sub>5</sub>Ni<sub>8</sub>.

Найвищою мікротвердістю володіють трикомпонентні сплави, які легovanі лише Y або Gd. Мікротвердість внаслідок нагріву до T<sub>3</sub>, яка відповідає повному формуванню нанокристалів зростає і становить 3,9±0,5 ГПа. Отже, після першого етапу кристалізації утворюються нанокристали  $\alpha$ -Al. Рентгеноструктурний аналіз зразків показав, що в усіх випадках період ґратки Al є вищий, ніж чистого Al (0,40494 нм), що може свідчити про утворення твердого розчину Al(R) [8]. На основі отриманих рентгенівських даних обчислено розмір первинних кристалів Al(R) після термічної обробки після T<sub>3</sub> за методом Холла [11]. Результати цих обчислень подані в таблиці 3.

Розміри кристалітів, розрахованих за даними рентгеноструктурного аналізу, близькі до отриманих за даними електронної мікроскопії (див. табл. 3).

Результати електронної мікроскопії сплаву Al<sub>87</sub>Y<sub>4</sub>Gd<sub>1</sub>Ni<sub>8</sub> подані на рис. 2, також підтверджують отримані дані розрахунку розміру нанокристалів у аморфній матриці (див. табл. 3). Крім того, фотографія (рис. 2) служить доказом істинної аморфності вихідних сплавів. Видно темні зерна Al(R), а також світлі та сірі ділянки аморфної матриці, що може бути пов'язано з різним розподілом РЗМ та Ni всередині неї. Це є свідченням процесів структурування аморфної матриці після первинної кристалізації Al(R).

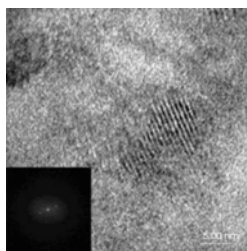
Таблиця 3

Діаметр нанокристалів  $\alpha$ -Al утворених внаслідок термообробки при температурі сталої нанокристалізації ( $T_3$ ) в інтервалі I піку нанокристалізації АМС

Table 3

Temperature of annealing ( $T_3$ ) and averaged diameter (D) selected Al nanocrystals after the first stage of crystallization of AMA

№	AMA	$T_{\text{annealing}} \pm 1, \text{ K}$	D, нм
1	$\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$	532	$20 \pm 4$
2	$\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$	503	$9 \pm 2$
3	$\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$	510	$15 \pm 3$



**Рис. 2.** Мікроструктура АМС  $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$  відпаленого при 503 К (на вставці – електроннограма зразка). [8].

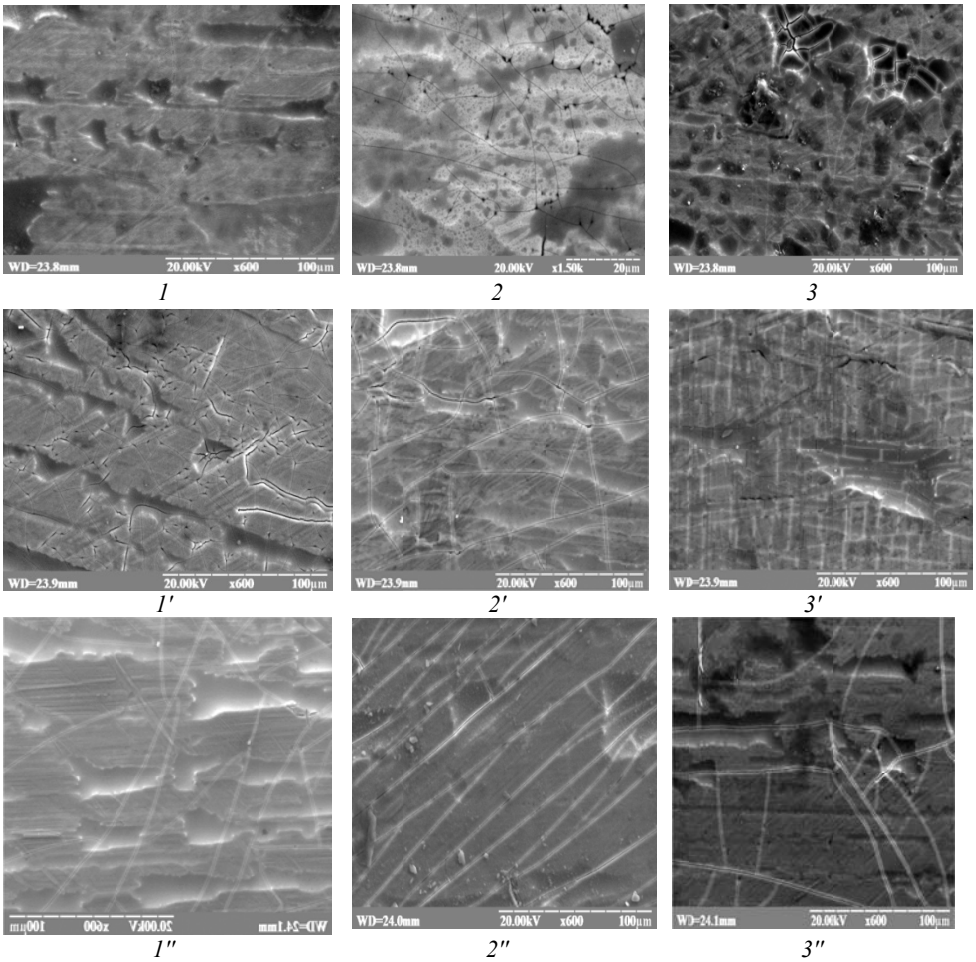
**Fig. 2.** Microstructure of  $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$  AMA annealed at 503 K [8].

Поверхню АМС-електродів дослідили також методом скануючої електронної мікроскопії [9]. Із мікрофотографій (див. рис. 3) видно, що поверхня сплавів окрихчується після процесів виділення водню. Ступінь розтріскування залежить від елементного складу зразків. Часткова заміна ітрію на гадоліній призводить до підвищення стійкості електродів до окрихчення. Подібні результати описано в роботі [10].

Мікротвердості АМС-електродів після електрохімічної реакції знижуються. Це зумовлено розчиненням Al на поверхні електродів [10] як до так і після термообробки. Атомний вміст елементів алюмінієвих аморфних сплавів до і після відпалу за температур  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  і наступного виділення водню протягом 30 хв в 1 М розчині КОН поданий в таблиці 4. Результати дослідження поверхні АМС методом Х-променевого енергодисперсійного мікроаналізу, показали, що на поверхні зростає вміст Y, Gd та Ni (див. табл. 4).

На мікрофотографіях (див рис. 3) на поверхні простежуються формування зон двох кольорів. Легування лише ітрієм створює дрібнодисперсні ділянки на поверхні АМС-електродів. Сумісне легування Y та Gd приводить до формування протяжних темносірих областей, які збагачені атомами Ni.

Після нагрівання і процесів виділення водню в приповерхневому шарі збільшився вміст нікелю.



**Рис. 3.** Мікрофотографії поверхні аморфних металевих сплавів на основі Al вихідних зразків та нагрітих до температур структурування у інтервалі I піку нанокристалізації AMC при швидкості сканування температури 10 K/хв та після реалізації процесу виділення водню: 1, 1', 1'' – вихідні зразки AMC  $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ ,  $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$ ,  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  відповідно; 2, 2', 2'' – нагріті AMC:  $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ ,  $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$ ,  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  до  $T_1 = 491, 441, 458$  К відповідно; 3, 3', 3'' – нагріті AMC:  $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ ,  $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$ ,  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  до  $T_2 = 501, 546, 474$  К відповідно.

**Fig. 3.** Micrographs of surface of Al-based amorphous alloys, source samples and heated sample to temperature of phase transitions at first stage of nanocrystallization of AMAs and before the reaction of hydrogen release: 1, 1', 1'' – source sample  $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ ,  $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$ ,  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  respectively; 2, 2', 2'' – heated  $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ ,  $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$ ,  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  to  $T_1 = 491, 441, 458$  K respectively; 3, 3', 3'' – heated  $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ ,  $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$ ,  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  to  $T_2 = 501, 546, 474$  K respectively.

Таблиця 4

Елементний склад вихідних і нагрітих алюмінієвих АМС-електродів після виділення водню (30 хв) при  $E = -1,2$  В в 1 М розчині КОН

Table 4

Elemental composition of the heated and used AMA electrodes after the electrochemical reaction of hydrogen evolution (30 min)  $E = -1,2$  V in 1M KOH

Сплав	Нагрівання до, К	Вміст елементів в ат%			
		Al	Y	Gd	Ni
Al <sub>87</sub> Y <sub>5</sub> Ni <sub>8</sub>	вихідний	14,77	12,99	—	24,75
	T <sub>1</sub>	19,58	12,45	—	22,20
	T <sub>2</sub>	43,39	9,84	—	21,80
	T <sub>3</sub>	26,80	12,24	—	34,17
Al <sub>87</sub> Y <sub>4</sub> Gd <sub>1</sub> Ni <sub>8</sub>	вихідний	24,02	11,54	16,26	13,09
	T <sub>1</sub>	11,93	13,53	3,60	44,17
	T <sub>2</sub>	19,28	11,08	3,37	38,04
	T <sub>3</sub>	13,81	11,73	3,31	22,98
Al <sub>87</sub> Gd <sub>5</sub> Ni <sub>8</sub>	вихідний	20,28	—	16,14	24,19
	T <sub>1</sub>	21,72	—	14,68	22,44
	T <sub>2</sub>	23,87	—	14,11	30,52
	T <sub>3</sub>	—	—	—	—

Аналізуючи результати енергодисперсійного мікроаналізу після термообробки і процесів виділення водню простежується тенденція, для АМС Al<sub>87</sub>Y<sub>5</sub>Ni<sub>8</sub> та Al<sub>87</sub>Y<sub>4</sub>Gd<sub>1</sub>Ni<sub>8</sub>, які продукують найбільшу кількість водню містять велику кількість ат.% Ni, який ймовірно створює сітку – каркас, який зміцнює АМС-електрод. Отже, збільшення атомного вмісту Ni проводить до збільшення об'єму виділеного водню.

### Висновки

Аналізуючи результати досліджень, можна стверджувати, що сплав Al<sub>87</sub>Y<sub>5</sub>Ni<sub>8</sub> внаслідок нагріву до температури сталої нанокристалізації T<sub>3</sub>=515 К каталізує виділення великої кількості водню – 1,02 мл/см<sup>2</sup>сек і володіє найбільшою мікротвердістю – 3,6 ГПа. Сплав Al<sub>87</sub>Y<sub>4</sub>Gd<sub>1</sub>Ni<sub>8</sub> за температури зародження нанокристалів T<sub>1</sub> каталізує виділення найбільшої кількості водню – 1,17 мл/см<sup>2</sup>сек із запропонованих досліджуваних зразків, проте, його мікротвердість – 1,58 ГПа помітно нижча аніж у випадку сплаву Al<sub>87</sub>Y<sub>5</sub>Ni<sub>8</sub>.

Методом електронної мікроскопії показано, що внаслідок електрохімічної реакції виділення водню з 1 М розчину КОН простежується розтріскування поверхні алюмінієвих аморфних сплавів. Що можна пояснити нестійкістю поверхневих гідроксидно-оксидних шарів. Встановлено, що на поверхні електродів збагачується Y, Gd та Ni внаслідок вибіркового розчинення Al в лужному розчині. Об'єм виділеного водню зростає із збільшенням вмісту Ni під час розчинення алюмінію з поверхні АМС-електродів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Bednarska L., Mudry S., Kovbuz M., Kotur B., Hertsyk O., Haneczok G., Karolus M.* Nano-crystallization 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 // *J. Non-Crystal. Sol.* 2008. P.354. (doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.06.051)
2. *Snezana M. Miulovic, Sladjana Lj. Maslovara, Ivana M. Perovic, Vladimir M. Nikolic, Milica P. Marceta Kaninski.* Electrocatalytic activity of ZnCoMo based ionic activators for alkaline hydrogen evolution – Part II // *Applied Catalysis A: General.* 2013. Vol.451. P. 220–226. (https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.056)
3. *Boichyshyn L.M., Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Pereverzeva T. H., Kotur B. Ya.* Properties of amorphous alloys of Al-REM-Ni and Al-REM-Ni-Fe systems with nanocrystalline structure // *Mat. Sci.* 2013. Vol. 48, Is. 4. P. 555–559. (doi: 10.1007/s11003-013-9537-y)
4. *Yao Meng, Leigh Aldous, Stephen R. Belding and Richard G. Compton.* The hydrogen evolution reaction in a room temperature ionic liquid: mechanism and electrocatalyst trends // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. Vol.14. P. 5222–5228. (doi :10.1039/c2cp23801b)
5. *Jorge Macanás, Lluís Soler, Angélica María Candela, Maria Muñoz, Juan Casado,* Hydrogen generation by aluminum corrosion in aqueous alkaline solutions of inorganic promoters: The AlHidrox process // *Energy.* 2011. Vol.36. P.2493-2501. (doi: 10.1016/j.energy.2011.01.041)
6. *Chrobak A., Nosenko V., Haneczok G., Boichyshyn L., Karolus M., Kotur B.* Influence of rare earth elements on crystallization of  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$  (RE = Y, Gd, Tb, and Dy) amorphous alloys // *J. Non-Crystal.Sol.* 2011. Vol. 357 Is. 1. P. 4–9. (doi:10.1016/j.jnoncrysol.2010.10. 009)
7. *Bednarska L., Galadzhun Y., Gorelenko Y., Kovbuz M., Kotur B.* Influence of annealing on the physical and chemical properties of Fe–Si–B–(Me) amorphous alloys // *Journal of Alloys and Compounds.* 2004. Vol. 367. Is. 1-2. P. 270-273. (doi:10.1016/j.jallcom.2003.08.053)
8. *Mika T., Karolus M., Haneczok G., Bednarska L., Lagiewka E., Kotur B.* Influence of Gd and Fe on crystallization of  $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$  amorphous alloy // *J. Non-Cryst. Solids.* 2008. Vol.354, Is. 27. P. 3099–3106. (doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.01.020)
9. *Yuzyak O. Ya., Kurlyak V.Yu.* Fundamentals of electron and scanning probe spectroscopy // *Vyd. LNU im. Ivana Franka.* 2012. P.296. (in Ukrainian)
10. *Boichyshyn L.M., Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Kotur B.Ya., Nosenko V.K.* Electrodes Based on Amorphous Metallic Aluminum Alloys in the Reactions of Hydrogen Release // *Mat. Sci.* 2016. Vol. 51, Is. 4. P. 548–554. (doi: 10.1007/s11003-016-9874-8)
11. *Bojarski Z.* Rentgenowska analiza strukturalna / Z. Bojarski, E. Łagiewka. – Katowice: Wyd. Uniwersytetu Śląskiego. 1995. 478 st.

## SUMMARY

*Khrystyna KHRUSHCHYK, Lidiya BOICHYSHYN*

**MODIFICATION OF MICROHARDNESS OF TEMPERATURE MODIFICATE AT DIFFERENT STAGE OF NANOCRYSTALLIZATION AND THEIR CATALIC ACTIVITY IN HYDROGEN RELEASE PROCESS**

*Ivan Franko National University of Lviv  
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: hrystynahrushchykchemist@ukr.net*

The properties of the amorphous metallic alloys (AMA) are determined by the nature of the base metal, as well as the composition of alloying additions. Therefore, changing the elemental composition of the AMA it could be expanded the field of their applicability. The amorphous metallic alloys based on aluminum and alloyed with transition and rare-earth metals (RE) can demonstrate catalytic action in various oxidation-



reduction processes, including the hydrogen evolution reactions, while maintaining a high level of corrosion. The purpose of the research work was to investigate electrochemical hydrogen evolution reactions from alkaline solutions by the Al-based amorphous alloys doped with Y and Gd.

Investigated the processes of hydrogen release on aluminum amorphous and nanostructured electrodes  $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ ,  $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$ ,  $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$  in alkaline solution of 1 M KOH. By energy-dispersive X-ray spectroscopy method it was investigated that the surface of electrodes and established that elemental composition before and after the reaction of hydrogen release in alkaline environment. Shown change of microhardness of electrodes after the reaction of hydrogen release.

Analyzing the research results, it can be seen that the  $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$  alloy during heat treatment at the temperature  $T_3$  (stable nanocrystallization) produces a sufficiently large amount of hydrogen - 1.02 mL/cm<sup>2</sup>·min and has the highest microhardness of 3.6 GPa. The  $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$  alloy at the  $T_1$  temperature (nanocrystals origin) produces the largest amount of hydrogen – 1.17 mL/cm<sup>2</sup>·min among the investigated samples, however, its microhardness is 1.58 GPa much less than in case of the  $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$  alloy.

By the method of electron microscopy it was shown that due to the electrochemical hydrogen evolution reaction from the 1 M KOH solution, an overstress of the surface of aluminum amorphous alloys is observed. It was established that on the surface of the electrodes the amount of Y, Gd and Ni increases as a result of dissolving Al in an alkaline solution. The volume of released hydrogen increases with an increase of Ni content during aluminum dissolution from the surface of AMA electrodes.

*Keywords:* amorphous metal alloys (AMA), nanocrystals, microhardness, hydrogen release reactions.

Стаття надійшла 31.07.2019.

Після доопрацювання 15.08.2019.

Прийнята до друку 28.08.2019.