

УДК 54-161+544.653.22

*Оксана ГЕРЦИК¹, Тетяна ГУЛА¹, Лідія БОЙЧИШИН¹, Мирослава КОВБУЗ¹,
Наталія ПАНДЯК²*

МОДИФІКАЦІЯ АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ ОЛІГОМЕРНИМИ ПОКРИТТЯМИ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com

²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна

Досліджено вплив на електрохімічні властивості модифікації аморфних металевих сплавів на основі Al: $Al_{87}Y_3Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ гетерофункційними олігопероксидами на основі вінілацетату, 2-трет-бутилпероксі-2-метил-5-гексен-3-іну та малеїнового ангідриду. З'ясовано, що олігомерні покриття змінюють електрохімічні характеристики аморфних сплавів на основі алюмінію.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, алюміній, корозійна тривкість, олігомерні покриття.

Зацікавлення аморфними металевими сплавами, особливо на основі алюмінію, постійно зростає [1]. Однак для застосування АМС у космічній, авіаційній та інших галузях треба поєднати екстремально високу міцність, пластичність, а також корозійну тривкість. Відомо [2], що легуючі добавки збільшують тривкість до локальної корозії завдяки утворенню пасивуючої плівки з кращими захисними характеристиками, що змінюють кінетику розчинення поверхні, а також зменшують здатність пітингів швидко розчинятися.

Тому комплексне вивчення хімічної активності аморфних сплавів на основі Al визначає доцільність їхнього використання в різних галузях, є актуальною науковою та прикладною проблемою. З іншого боку, утворення на поверхні АМС полімерних плівок (захист поверхні й адсорбція медпрепаратів) у водних розчинах різного складу можна використати як модифікацію аморфних металевих сплавів і задавати необхідні їм фізико-хімічні властивості [3-5].

Поверхні, модифіковані полімерами, можна застосовувати в нанотехнології та використовувати для виявлення білків, біологічного маркування або діагностики пухлинних клітин [6].

Особливе зацікавлення становить використання гетерофункційних олігопероксидів, які характеризуються низькотемпературним радикалоутворенням, що може бути використане для модифікування поверхонь аморфних матеріалів, виробів з яких часто використовують у екстремальних умовах і медицині [7]. Тому олігопер-

оксидні полімерні плівки – це захисні інертні ізолюючі покриття, але також і функціональні плівки, придатні для іммобілізації біологічно-активних речовин [8].

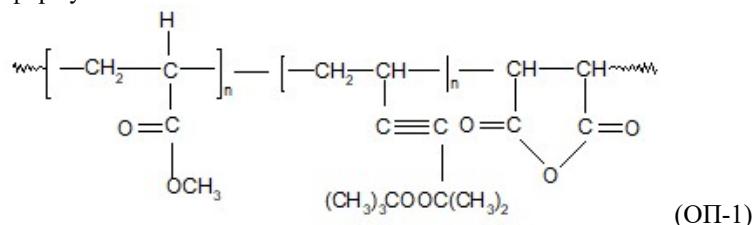
Однак систему метал-покриття-електроліт варто розглядати як електрохімічно активну систему, яка має специфічні властивості, пов'язані з наявністю на поверхні металу плівки полімерного покриття, що змінює характер дифузії реагуючих речовин і кінетику електрохімічних реакцій. Така система може описуватись стаціонарними потенціалами, поляризаційними характеристиками, омичним опором, ємністю та швидкістю дифузії. Поверхневі властивості визначаються сумою фізико-хімічних властивостей, які можна звести до чотирьох головних характеристик: електрохімічні й ізоляційні властивості покриттів; здатність плівок сповільнювати дифузію та переносити корозійні агенти до металевих поверхонь; здатність покриттів, які містять плівкоутворювальний фрагмент або інгібітор, пасивувати або електрохімічно захищати метал; адгезійні та механічні властивості покриттів.

Швидке розчинення металу зумовлює високу концентрацію катіонів, що є причиною від'ємного електродного потенціалу в зоні руйнування. На противагу, на полімерзахищеній ділянці процес розчинення інгібований, електрод заряджений додатно і виникає дифузійний шар. Для активної корозії металу потрібна наявність молекул води і окисену [9–11].

Внаслідок поверхневих рухів макромолекул олігопероксидів, які виявляють високу міжмолекулярну спорідненість і здатні утворювати надмолекулярні структури, на поверхні металу можуть виникати незахищені адсорбційними шарами острівки з відкритим доступом для агресивних іонів. Це і зумовлює втрату захисних властивостей плівок олігопероксидів, внаслідок слабшої спорідненості «полімер-метал» за рахунок елементного складу поверхні металу та вищого ступеня структурного впорядкування. Крім того, молекули води та кисню доволі легко дифундують через олігомерний шар, який містить у структурі гідрофільні групи і помітно набрякає [12].

Досліджено аморфні металеві сплави на основі алюмінію у вигляді стрічок наступного складу $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$, $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_4\text{Fe}_4$, які одержували методом швидкого загартування (10^6 K/c) розплаву на обертовому мідному барабані у вигляді стрічки шириною 1–2 см і товщиною 25 мкм. Для одержаних таким способом аморфних металевих стрічок розрізняють контактну (к) та зовнішню (з) поверхні, які відрізняються фізико-хімічними властивостями. Сплави виготовлені та передані для дослідження з Інституту металофізики НАН України, м. Київ.

Для модифікації поверхні використано 1% водно-аміачні розчини гетерофункційного олігомеру на основі вінілацетату (ВА), 2-трет-бутилпероксі-2-метил-5-гексен-3-іну (ВЕП) та малеїнового ангідриду (МА), тобто ВА:ВЕП:МА=1:1:1 загальною формулою:



З метою модифікації поверхні аморфних сплавів на основі Al, електрохімічні дослідження проводили у 1 % водно-аміачних розчинах гетерофункціонального олігомеру.

Методом циклічної вольтамперометрії визначено електрохімічні параметри корозії зразків АМС у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1. За результатами оцінки тривкості АМС $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ (рис. 1, табл. 1) в 1 % водно-аміачному розчині ОП-1 для контактної поверхні простежується в цілому незначний зсув потенціалів корозії в катодну сторону та зростання струмів корозії.

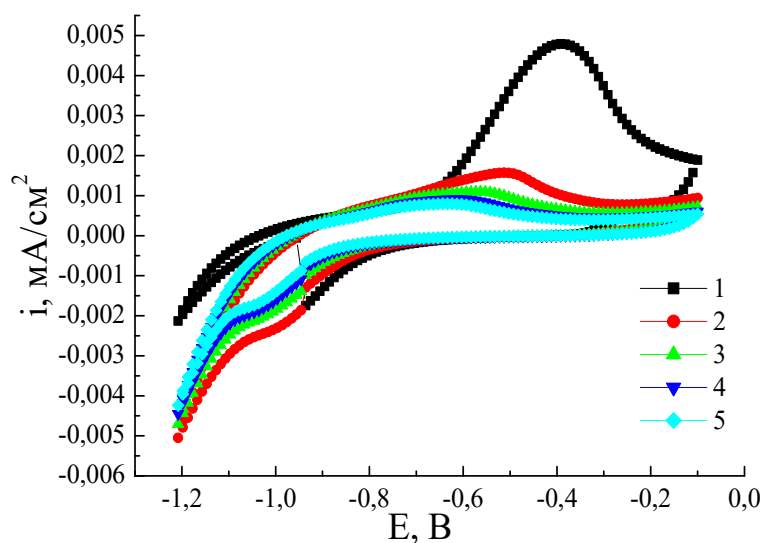


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1 (1–5 номер циклу).

Fig. 1. Cyclic voltamperograms of the amorphous alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1 (1–5 cycle number).

Таблиця 1

Електрохімічні параметри корозії аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1

Table 1

Electrochemical parameters of corrosion of the amorphous alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1

Номер циклу	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}}, \text{А/см}^2$	$b_{\text{к}}, \text{мВ}$	$b_{\text{а}}, \text{мВ}$	$R_{\text{п}}, \text{Ом}$
1	-0,95	$2,93 \cdot 10^{-6}$	35	20	10,28
2	-0,95	$2,93 \cdot 10^{-6}$	35	20	10,28
3	-0,96	$2,28 \cdot 10^{-6}$	16	30	9,20
4	-0,97	$2,59 \cdot 10^{-6}$	35	21	12,26
5	-0,98	$7,36 \cdot 10^{-6}$	12	11	7,58

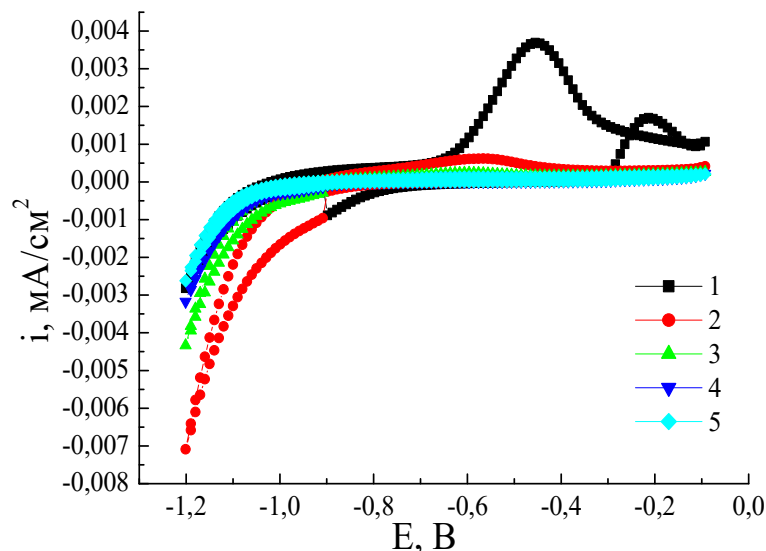


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$ в 1 % водно-аміачному розчині ОП-1 (1–5 номер циклу).

Fig. 2. Cyclic voltamperograms of the amorphous alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1 (1–5 cycle number).

Таблиця 2

Електрохімічні параметри корозії аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1

Table 2

Electrochemical parameters of corrosion of the amorphous alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1

Номер циклу	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}}, \text{А/см}^2$	$b_{\text{к}}, \text{мВ}$	$b_{\text{а}}, \text{мВ}$	$R_{\text{п}}, \text{Ом}$
1	-1,02	$2,84 \cdot 10^{-7}$	8	9	11,8
2	-0,92	$1,65 \cdot 10^{-7}$	7	8	14,1
3	-0,92	$5,05 \cdot 10^{-7}$	16	32	45,6
4	-0,93	$5,49 \cdot 10^{-8}$	8	8	51,2
5	-0,94	$1,64 \cdot 10^{-7}$	12	22	70,3

У випадку зразка АМС $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$, простежуємо (рис. 2, табл. 2) зсув потенціалів корозії в анодну ділянку, що свідчить про підвищення корозійної тривкості, значення струмів корозії у цьому випадку зменшуються.

Аналогічні дослідження було проведено для АМС $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$. За результатами оцінки тривкості АМС в 1 % водно-аміачному розчині ОП-1, для цього зразка, як і для попереднього, простежуємо (рис. 3, табл. 3) зсув потенціалів корозії в анодну ділянку та зменшенням струмів корозії, що свідчить про спорідненість олігопероксиду цього складу до поверхні АМС.

Під час дослідження електрохімічних параметрів корозії зразка АМС $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ в 1 % водно-аміачному розчині ОП-1 методом циклічної вольтамперометрії було з'ясовано (рис. 4, табл. 4), що для контактної поверхні стрічки простежується зсув потенціалів корозії в катодну ділянку, у цьому випадку струми корозії та опір поляризації залишаються, практично, незмінними, що свідчить про невисоку спорідненість олігопероксиду цього складу до поверхні АМС.

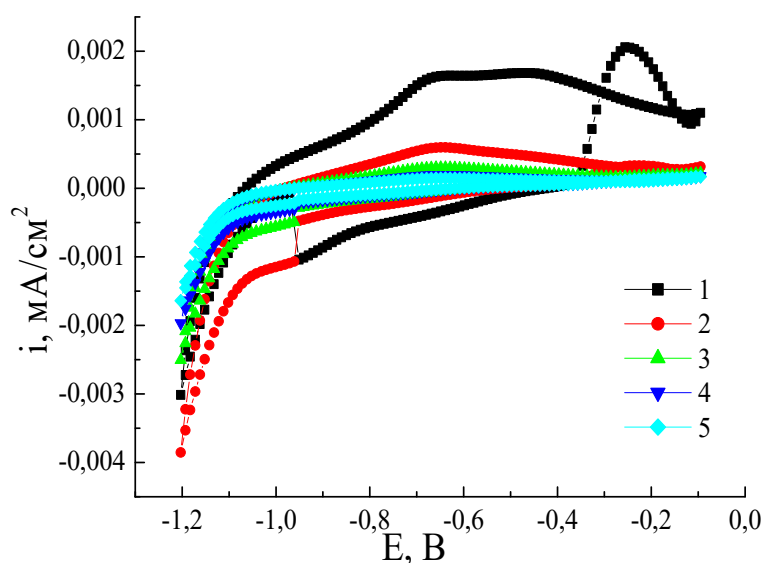


Рис. 3. Циклічні вольтамперограми аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1 (1-5 номер циклу).

Fig. 3. Cyclic voltamperograms of the amorphous alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1 (1-5 cycle number).

Таблиця 3

Електрохімічні параметри корозії аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1

Table 3

Electrochemical parameters of corrosion of the amorphous alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1

Номер циклу	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}}, \text{А/см}^2$	$b_{\text{к}}, \text{мВ}$	$b_{\text{а}}, \text{мВ}$	$R_{\text{п}}, \text{Ом}$
1	-1,07	$2,11 \cdot 10^{-6}$	26	17	9,1
2	-0,98	$3,30 \cdot 10^{-7}$	12	11	18,3
3	-0,97	$2,84 \cdot 10^{-7}$	13	20	39,6
4	-0,96	$7,63 \cdot 10^{-8}$	10	9	52,6
5	-0,96	$2,47 \cdot 10^{-7}$	18	37	119,9

У випадку аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ методом циклічної вольтамперометрії виявили (рис. 5, табл. 5), що при контакті з 1 % водно-аміачним розчином ОП-1, не простежується зміни потенціалів корозії та струмів корозії, опір поляризації зростає. Отже, 1 % водно-аміачний розчин ОП-1 недостатньо сприяє захисту поверхні АМС $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$.

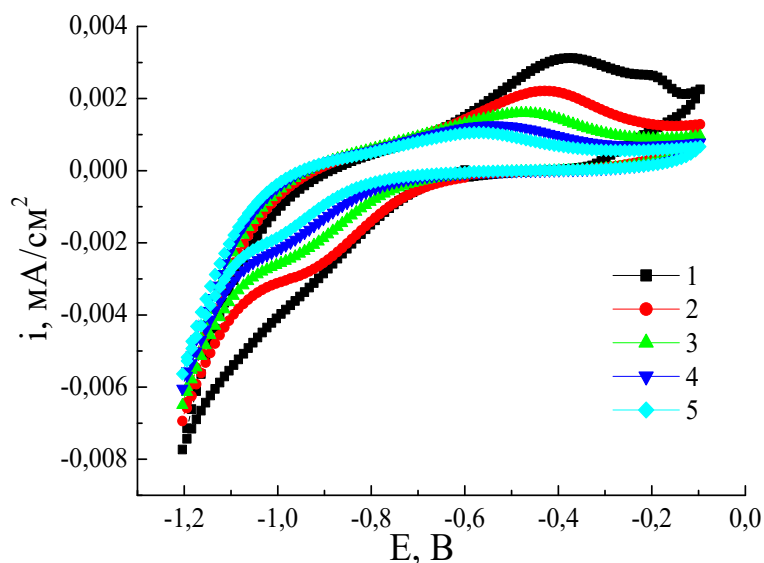


Рис. 4. Циклічні вольтамперограми аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1 (1–5 номер циклу).

Fig. 4. Cyclic voltamperograms of the amorphous alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1 (1–5 cycle number).

Таблиця 4

Електрохімічні параметри корозії аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1

Table 4

Electrochemical parameters of corrosion of the amorphous alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1

Номер циклу	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}}, \text{А/см}^2$	$b_{\text{к}}, \text{мВ}$	$b_{\text{а}}, \text{мВ}$	$R_{\text{п}}, \text{Ом}$
1	-0,89	$1,95 \cdot 10^{-6}$	16	29	10,2
2	-0,92	$8,85 \cdot 10^{-7}$	11	13	6,6
3	-0,94	$1,73 \cdot 10^{-6}$	23	15	8,7
4	-0,94	$8,99 \cdot 10^{-7}$	17	11	8,8
5	-0,95	$1,57 \cdot 10^{-6}$	15	26	10,8

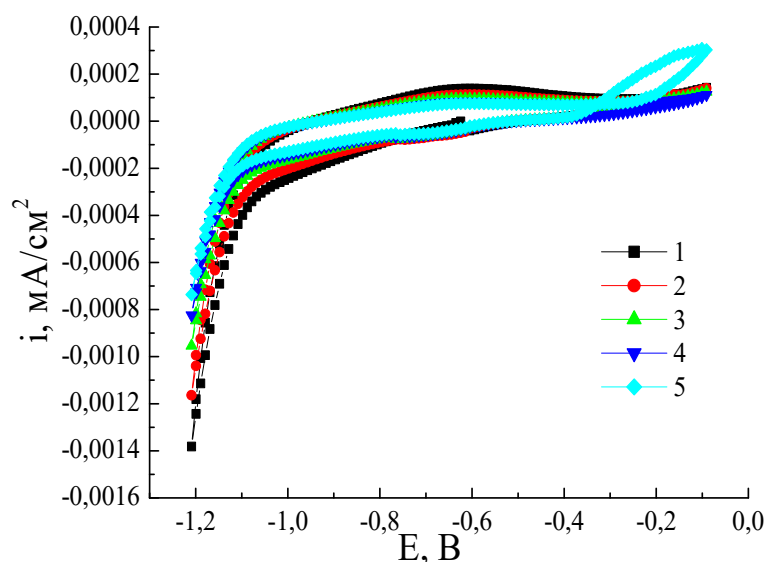


Рис. 5. Циклічні вольтамперограми аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1 (1–5 номер циклу).

Fig. 5. Cyclic voltamperograms of the amorphous alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1 (1–5 cycle number).

Таблиця 5

Електрохімічні параметри корозії АМС $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1

Table 5

Electrochemical parameters of corrosion of the amorphous alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1

Номер циклу	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}}, \text{А/см}^2$	$b_{\text{к}}, \text{мВ}$	$b_{\text{а}}, \text{мВ}$	$R_{\text{п}}, \text{Ом}$
1	-0,94	$1,87 \cdot 10^{-7}$	16	27	102,3
2	-0,94	$2,10 \cdot 10^{-7}$	37	21	157,6
3	-0,94	$1,65 \cdot 10^{-7}$	35	20	184,7
4	-0,94	$4,58 \cdot 10^{-9}$	5	5	270,6
5	-0,93	$1,44 \cdot 10^{-7}$	43	22	279,1

Отже, на підставі порівняння електрохімічних параметрів зразків сплавів (рис. 6, табл. 6) бачимо, що за значеннями потенціалів корозії більш стійкими є АМС $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ та $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$, яким відповідають додатніші значення потенціалів корозії.

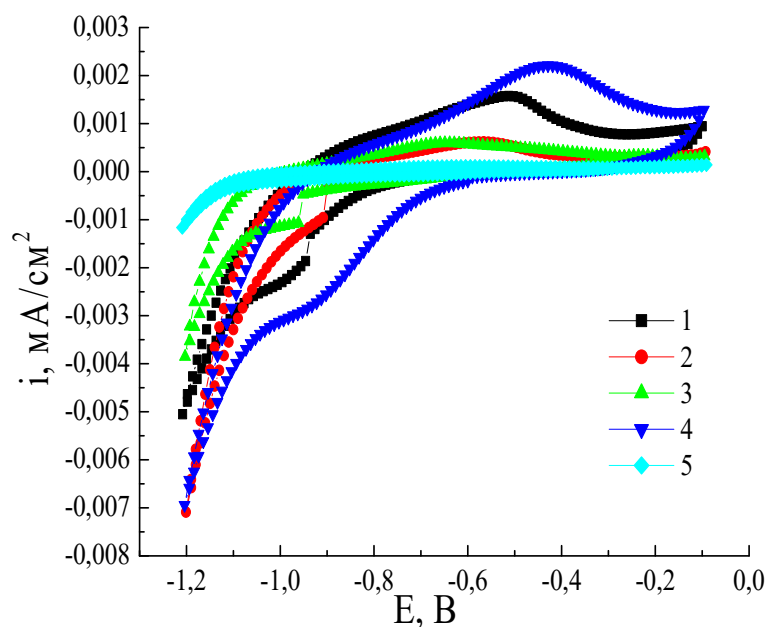


Рис. 6. Циклічні вольтамперограми аморфних сплавів: 1 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$; 2 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$; 3 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$; 4 – $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$; 5 – $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1 (2 цикл сканування потенціалу).

Fig. 6. Cyclic voltamperograms of the amorphous alloys: 1 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$; 2 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$; 3 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$; 4 – $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$; 5 – $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ in 1% aqueous ammonia solution of OP-1 (2nd cycle).

Таблиця 6

Електрохімічні параметри корозії аморфних сплавів на основі Al у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1 (2-й цикл сканування потенціалу)

Table 6

Electrochemical parameters of corrosion of the amorphous alloys based on Al in 1% aqueous ammonia solution of OP-1 (2nd cycle)

Зразок	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}}, \text{А/см}^2$	$b_{\text{к}}, \text{МВ}$	$b_{\text{а}}, \text{МВ}$	$R_{\text{п}}, \text{Ом}$
$\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$	-0,95	$2,93 \cdot 10^{-6}$	35	20	10,28
$\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$	-0,92	$1,65 \cdot 10^{-7}$	7	8	14,1
$\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$	-0,98	$3,30 \cdot 10^{-7}$	12	11	18,3
$\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$	-0,92	$8,85 \cdot 10^{-7}$	11	13	6,6
$\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$	-0,94	$2,10 \cdot 10^{-7}$	37	21	157,6

На підставі експериментальних результатів, зокрема струму та потенціалу корозії, визначено такі ряди аморфних сплавів зі зменшення корозійної тривкості:

за струмом корозії:

$\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$.

за потенціалом корозії:

$\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}, \text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$, які підтвердили найвищу тривкість зразка $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$.

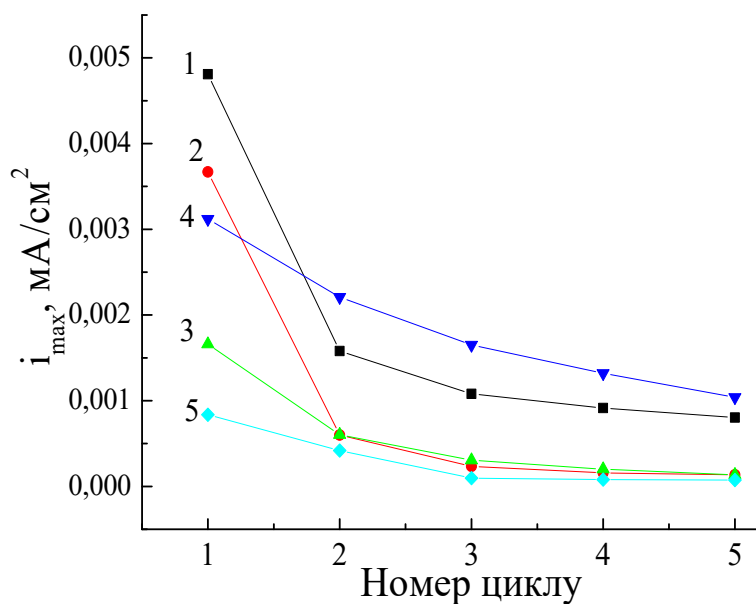


Рис. 7. Залежність висоти піка при потенціалі $(-0,75 - -0,25 \text{ В})$ від номера циклу:
1 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$; 2 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$; 3 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$; 4 – $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$;
5 – $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1.

Fig. 7. Dependence of peak height at potential $(-0.75 - -0.25 \text{ V})$ from cycle number:
1 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$; 2 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$; 3 – $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$; 4 – $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$;
5 – $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ in 1 % aqueous ammonia solution of OP-1.

Дослідження вихідних зразків сплавів в агресивному середовищі амоній гідроксиду виявило зниження їхньої корозійної тривкості. Найменш корозійно-тривким за таких умов виявився сплав $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$, для якого визначено також збільшення значень b_a та b_k , які характеризують швидкість розчинення поверхні. Оцінка спорідненості олігомерних покриттів до поверхонь стрічки, особливо контактної, також вирізняла сплави з додатком Fe.

На циклічних вольтамперограмах усіх досліджуваних сплавів у 1 % водно-аміачному розчині ОП-1 простежується зростання струмів (піків) за потенціалів $(-0,75 - -0,25 \text{ В})$ (рис. 1–6). Під час контакту з розчином і циклічним скануванням потенціалу, висота цього піка знижується у випадку усіх зразків (рис. 7). Найбільша зміна простежується у випадку $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ та $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$.

Отже, на підставі комплексного дослідження модифікації поверхонь аморфних сплавів олігомерними покриттями з'ясовано, що ефективність формування та властивості утворених поверхневих шарів суттєво залежать від елементного складу сплаву, зокрема, наявності Fe.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Inoue A.* Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems // *Progr. Mat. Sci.* 1998. Vol. 43. Is. 5. P. 365–520 ([https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(98\)00055-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(98)00055-X)).
2. *Tian N., Ohnuma M., Hono K.* Heating rate dependence of glass transition and primary crystallization of Al₈₈Gd₆Er₂Ni₄ metallic glass // *Scr. Mater.* 2005. Vol. 53. Is. 6. P. 681–685 (<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.05.025>).
3. *Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Kostruba A.M., Mitina N.E., Boichyshyn L.M.* Features of Forming Superficial Layers of Oligoperoxides on Glass Surfaces // *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2010. Vol. 1. Is. 4. P. 431–435 (in Ukrainian) (<https://doi.org/10.15407/hftp>).
4. *Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Bednarska L.M.* Electrochemistry of oligoperoxide films on the surface of amorphous metallic alloys // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2008. Vol. 6. Is. 4. P. 1199–1205 (in Ukrainian).
5. *Xhanari K., Finšgar M.* Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review // *Arabian J. Chem.* 2016. In Press. P. 1–18 (<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.08.009>).
6. *Kostruba A., Zaichenko A., Mitina N., Rayevska K., Hertsyk K.* Kinetics of the formation and structure of oligoperoxide nanolayers and grafted polymer brushes on glass plate surface // *Cent. Eur. J. Phys.* 2008. Vol. 6. Is. 3. P. 454–461 (<https://doi.org/10.2478/s11534-008-0097-y>).
7. *Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Bednarska L.M., Pereverzeva T.H.* Optimization of the method of formation anticorrosion coatings on the surface of amorphous alloys based on cobalt // *Visnyk NTU "KhPI"*. 2008. Vol. 32. P. 50–54 (in Ukrainian).
8. *Hertsyk O.M., Pereverzeva T.H., Boichyshyn L.M., Kovbuz M.O., Pandyak N.L.* Influence of heat treatment and oligomeric coatings on the corrosion resistance of amorphous alloys based on aluminum // *Mat. Sci.* 2019. Vol. 54. Is. 4. P. 526–534 (<https://doi.org/10.1007/s11003-019-00213-2>).
9. *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. (<https://doi.org/10.1007/s11003-013-9537-y>)
10. *Boichyshyn L.M., Kovbuz M.O., Hertsyk O.M., Kotur B.Y., Nosenko V.K.* Electrochemical corrosion of the Al₈₇(Y, Dy)₅Ni₈ amorphous alloys // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2012. Vol. 34. Is. 11. P. 1585–1593 (in Ukrainian).
11. *Boichyshyn L.M., Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Kotur B.Y., 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. (<https://doi.org/10.1007/s11003-016-9874-8>)
12. *Kovbuz M., Hertsyk O., Bednarska L., Kotur B.* Formation of oligomeric coatings on the surface of cobalt amorphous alloys // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2008. Vol. 21. P. 133–149 (in Ukrainian).

SUMMARY

Oksana HERTSYK¹, Tetiana HULA¹, Lidiya BOICHYSHYN¹, Myroslava KOVBUZ¹, Nataliia PANDIAK²

**MODIFICATION OF AMORPHOUS ALLOYS BASED ON ALUMINUM
BY OLIGOMERIC COATINGS**

¹*Ivan Franko National University of Lviv
Kyryla and Mefodia Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com*

²*Ukrainian National Forestry University,
Gen. Chuprynka Str. 103, 79057 Lviv, Ukraine*

The influence of modification on the electrochemical properties of the amorphous metallic alloys based on Al: $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$, $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$, $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$, $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$, $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$ by heterofunctional oligoperoxides based on vinyl acetate, 2-tert-butylperoxy-2-methyl-5-hexen-3-yne and maleic anhydridehas (OP-1) have been investigated by cyclic voltammetry.

According to experimental results of voltammetry studies - corrosion current and potential, in order of reducing corrosion resistance the following series of amorphous alloys have been established:

- by corrosion current:

$\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$.

- by corrosion potential:

$\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$, $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0} > \text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$.

They confirmed the highest durability of the $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$ sample.

At cyclic voltammograms of all investigated alloys in 1% aqueous-ammonia solution of OP-1 it is observed the increasing of currents (peaks) at potentials range (-0.75 ÷ -0.25 V). At the contact with the solution and cyclic scanning of the potential, the height of such peak is decreasing for all samples. The largest change is observed in case of $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ and $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{4,0}\text{Gd}_{1,0}\text{Ni}_{8,0}$.

Investigation of initial samples of alloys in an aggressive medium of ammonium hydroxide showed a decrease in their corrosion resistance. The least corrosion-resistant under the given conditions was an alloy $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{4,0}\text{Fe}_{4,0}$, for which there was also an increase in the values b_a and b_c , which characterize the surface dissolution rate. The assessment of the relationship of oligomeric coatings to the surfaces of the tape, especially the contact side, also highlighted alloys with the Fe addition.

Thus, based on a comprehensive investigation of the modification of amorphous alloys surfaces with oligomeric coatings, it has been found that the formation and properties of formed surface layers are significantly dependent on the elemental composition of the alloy, in particular, the presence of Fe.

Keywords: amorphous metallic alloy, aluminum, corrosion resistance, oligomeric coatings.

Стаття надійшла: 20.06.2019.

Після доопрацювання: 15.07.2019.

Прийнята до друку: 28.08.2019.