
УДК 544.636/.638,620.193.7,669

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ В ОЦЕНКЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ GdT_bDyHoSc И GdT_bDyHoY

© 2023 г. М. Ю. Скрыльник^а, *, П. В. Зайцева^а, К. Ю. Шуняев^а, А. А. Ремпель^а

^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: mariyaskrylnik@mail.ru

Поступила в редакцию 25.07.2023 г.

После доработки 07.08.2023 г.

Принята к публикации 08.08.2023 г.

Электрохимическое поведение неупорядоченных систем, таких как высокоэнтропийные сплавы, представляет собой стохастический случайный процесс. Для точного прогнозирования и анализа поведения таких систем в эксплуатационных условиях, наряду с классическими электрохимическими методами, необходимо применение новых вычислительных и экспериментальных методов. В данной работе на примере редкоземельных сплавов эквимольного состава GdT_bDyHoSc и GdT_bDyHoY показана эффективность использования быстрого преобразования Фурье и вейвлет-анализа для оценки электрохимического поведения стохастических систем. Были измерены временные ряды колебания величин потенциала исследуемых образцов в 0.01 М растворе NaCl в течение 12 ч при плотностях тока от 0.2 до 0.5 мА/см². Анализ полученных временных рядов методом быстрого преобразования Фурье показал, что угловой коэффициент наклона логарифма спектральной плотности мощности к логарифму частоты увеличивается с ростом плотности тока. В частности, для образца GdT_bDyHoY коэффициент β изменяется от -1.93 до -1.77 . Для образца GdT_bDyHoSc β находится в диапазоне от -1.46 до -1.35 . Кроме того, использовался вейвлет-анализ для обработки временных рядов, полученных для обоих сплавов при плотностях тока от 0.2 до 0.5 мА/см². Для иллюстрации интенсивности процесса электрохимического растворения поверхности исследуемых сплавов были построены скалограммы полученных временных рядов. На основе скалограмм были рассчитаны значения глобальных спектров энергии, распределенных по частотным диапазонам, а также значения общей энергии исследуемых систем. Сплав GdT_bDyHoY продемонстрировал более высокие значения общей энергии по сравнению со сплавом GdT_bDyHoSc. Значение общей энергии для сплава GdT_bDyHoY при увеличении плотности тока с 0.2 до 0.5 мА/см² увеличивается от 0.97 до 2.03 кВ² соответственно. Для сплава GdT_bDyHoSc значение общей энергии увеличивается с 0.50 до 0.84 кВ². Установлено, что методы быстрого преобразования Фурье и вейвлет-анализа являются эффективными инструментами для понимания электрохимического поведения локально неупорядоченных химических систем, таких как высокоэнтропийные сплавы, состава GdT_bDyHoSc и GdT_bDyHoY, в дополнение к классическим электрохимическим методам.

Ключевые слова: электрохимия, высокоэнтропийные сплавы, временные ряды, электрохимический шум, спектральные методы, быстрое преобразование Фурье, вейвлет-анализ, электрохимическое растворение

DOI: 10.31857/S0235010623060087, **EDN:** AMRIKZ

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) содержат несколько основных металлических элементов в эквимолярных пропорциях [1–3]. Из-за высокой энтропии смешивания ВЭС обладают уникальными свойствами, такими как высокая прочность, высокая пластичность, отличная износостойкость, хорошая тепло- и электропроводность [1]. Эти свойства делают их привлекательными для различных областей их применения, включая аэрокосмическую промышленность, электронику, биомедицинские устройства и конденсаторные батареи [2].

ВЭС считают локально неупорядоченными химическими системами из-за случайного распределения атомов в кристаллической структуре сплава [4]. В традиционных сплавах различные металлические элементы добавляют в фиксированных пропорциях, что приводит к предсказуемой кристаллической структуре [5]. Для исследования коррозионного поведения традиционных сплавов наиболее распространены классические электрохимические методы [5]. Коррозионное поведение неупорядоченных систем, таких как ВЭС, относят к стохастическим случайным процессам [6]. Это затрудняет прогнозирование коррозионного поведения ВЭС в эксплуатационных средах и требует, наряду с классическими электрохимическими методами, применения новых вычислительных и экспериментальных методов.

Одним из таких методов является измерение электрохимического шума с последующим анализом результатов с помощью спектральных методов, например, быстрого преобразования Фурье (БПФ) и вейвлет-анализа (ВА) [7, 8]. При анализе случайных процессов БПФ и ВА используются для определения и характеристики статистических и динамических свойств стохастических систем. Кроме того, данные методы могут дать представление об основных механизмах процессов, которые управляют поведением стохастической системы [8]. Применимость подобных инструментов к изучению электрохимического поведения ВЭС заслуживает отдельного исследования.

В данной работе мы изучили эффективность применения методов БПФ и ВА в оценке электрохимических свойств локально неупорядоченных химических систем на примере ВЭС эквимолярного состава GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY .

МЕТОДЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Синтез и аттестация исследуемых ВЭС подробно рассмотрены в работе [9]. Оба сплава кристаллизуются в гексагональной сингонии, пространственная группа $P6_3/mmc$. Образец сплава GdTbDyHoSc содержит менее 1% примесной фазы, предположительно, $\beta\text{-Sc}$ (ГЦК-структура). Образец сплава GdTbDyHoY содержит около 3% примесной фазы с ГЦК-структурой. Оба сплава характеризуются укрупненной микроструктурой с размером кристаллитов порядка 50–100 мкм. Согласно [9], синтезированные образцы ВЭС тяжелых редкоземельных металлов химически однородны по объему, а их состав близок к эквимолярному.

Схема электрохимических измерений включает электрохимическую ячейку, в которую помещены исследуемый (рабочий) электрод, вспомогательный электрод, необходимый для пропускания тока через систему рабочий электрод–раствор, электрод сравнения, прибор для регистрации тока в цепи поляризации, источник тока для поляризации рабочего электрода (потенциостат) и прибор для измерения потенциала рабочего электрода (т.е. разности потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения). Для проведения электрохимических измерений использовали потенциостат-гальваностат Elins P-40X (Electrochemical Instruments, Россия) с пакетом программного обеспечения Elins ES8 Electrochemical Instruments.

Электрохимические измерения проводили в стеклянной электрохимической ячейке, объемом 200 см³ в 0.01 М растворе электролита NaCl (марки “ч. д. а.”, ГОСТ 4233-77) при комнатной температуре. На компактном штативе ШУ-05 закреплены в качестве

электрода сравнения – хлорсеребряный электрод марки ЭСР-10103 (ООО “Измерительная техника”, Россия) с потенциалом $E_{\text{AgCl/Ag}} = +0.201$ В и в качестве вспомогательного электрода – графитовый стержень.

В качестве рабочего электрода использовали образцы ВЭС, залитые метилметакрилатом 100% (Trans Optic, США), торцевую поверхность (площадью примерно 0.4 см^2) которых шлифовали шкуркой Fera SiC (размер зерна от 46 до 5 мкм) до зеркального блеска, обезжиривали этиловым спиртом и высушивали на воздухе.

В программном обеспечении потенциостата задавали значения тока. Для этого проводили перевод задаваемой нами плотности тока j по формуле:

$$I = j \cdot S, \quad (1)$$

где I – задаваемые в программе ток, мА; j – необходимая плотность тока, мА/см²; S – площадь поверхности исследуемого образца, см².

Перед началом измерений электроды закрепляли в держателе, помещали в раствор 0.01 М NaCl, подключали к потенциостату и выдерживали образец до стационарного значения потенциала свободной коррозии в течение 1 ч. Все измерения проводили в двух параллелях. Скорость регистрации данных – 1 точка/с. Внешние факторы, такие как естественный электромагнитный и микросейсмический фон, могут повлиять на характеристики электрохимического сигнала. Чтобы уменьшить влияние этих факторов применяли экранирование электрохимической ячейки с помещенными в нее электродами с помощью стального шкафа Ш-2М (Electrochemical Instruments, Россия) и измерительное устройство устанавливали на амортизирующую пластину.

Временные ряды (ВР) колебания величин потенциала были сняты в 0.01 М растворе NaCl в течение 12 ч с наложением тока определенной плотности (j): 0.2, 0.3, 0.4 или 0.5 мА/см².

Значения разности потенциалов между исследуемым электродом (образцом сплава) и электродом сравнения ($E_{\text{изм}}$) записывали в автоматическом режиме с помощью программного обеспечения потенциостата Elins P-40X. При этом значение потенциала исследуемого сплава E (мВ) пересчитывали по формуле:

$$E = E_{\text{AgCl/Ag}} + E_{\text{изм}}, \quad (2)$$

где $E_{\text{изм}}$ – измеренное значение разности потенциала между исследуемым образцом и хлоридсеребряным электродом, мВ; $E_{\text{AgCl/Ag}}$ – потенциал стандартного хлоридсеребряного электрода в мВ, $E_{\text{AgCl/Ag}} = +201$ мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущих исследованиях [9] было показано, что образцы ВЭС состава GdTбDуHoSc и GdTбDуHoY, обладают высокой коррозионной активностью в среде NaCl без образования стабильной защитной пленки на поверхности.

В данной работе были получены ВР колебания величин потенциала на поверхности образцов ВЭС состава GdTбDуHoSc и GdTбDуHoY при 12-часовой выдержке в среде 0.01 М NaCl с наложением тока определенной плотности (j): 0.2, 0.3, 0.4 или 0.5 мА/см².

Известно, что в электрохимической системе скорость электрохимического растворения прямо пропорциональна силе тока, протекающего через рабочий электрод [10, 11]. Накладывая на рабочий электрод ток различной плотности, мы моделировали различную интенсивность электрохимического растворения поверхности исследуемых образцов. Такой подход позволяет оценить эффективность применения спектральных методов БПФ и ВА для мониторинга и анализа коррозионного поведения ВЭС состава GdTбDуHoSc и GdTбDуHoY.

В качестве примера на рис. 1 представлен внешний вид ВР, полученных для исследуемых образцов GdTбDуHoSc и GdTбDуHoY при плотности тока 0.5 мА/см².

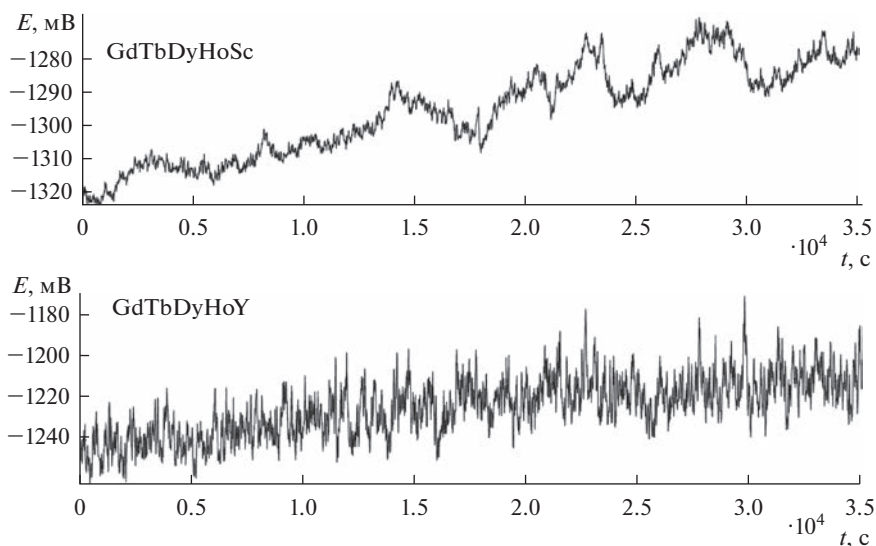


Рис. 1. Колебание величин потенциала E (мВ) от времени t (с) для образцов сплавов Gd Tb Dy Ho Sc и Gd Tb Dy Ho Y при плотности тока 0.5 mA/cm^2 в среде 0.01 M NaCl в течение 12 ч.

Визуальный анализ полученных ВР говорит о том, что в результате эксперимента наблюдались множественные флуктуации E во времени, вызванные активацией поверхности образцов при контакте с раствором электролита и прохождением тока через электрохимическую ячейку, приводящему к динамическому изменению площади катодных и анодных зон [12, 13].

Флуктуации E несут информацию о динамике процессов (переносе зарядов), протекающих в объеме 0.01 M раствора NaCl и на межфазных границах (электрод–электролит). Однако, получить доступ к этим данным с помощью визуального анализа чаще всего не представляется возможным. Использование каких-либо линейных методов или стандартного статистического распределения Гаусса в оценке сигналов, полученных от стохастических систем, так же является неприменимым [14].

Спектральный анализ ВР является мощным инструментом для исследования электрохимических сигналов, полученных от стохастических систем, позволяет выявлять информацию об электрохимических свойствах образцов, которые невозможно заметить при визуальном анализе [15, 16].

Наиболее распространенными спектральными методами для оценки ВР являются БПФ и ВА. БПФ – это математический алгоритм, используемый для преобразования данных ВР $x(t)$ из временной области в частотную [17–19]. В анализе ВР БПФ используется для определения частотных компонентов сигнала, включая их амплитуды и фазы. Возможность извлечения информации о частотном содержании электрохимического сигнала может помочь в определении механизмов, лежащих в основе электрохимического растворения ВЭС.

БПФ, являясь алгоритмом решения дискретного преобразования Фурье сигнала X с N выборкой, записывается как [19]:

$$X(k) = DFT\{X(n)\} = \sum_{n=0}^{N-1} x(n) \cdot e^{-\frac{jk n 2\pi}{N}}, \quad k = 0, 1, \dots, N-1, \quad (3)$$

где $x(n) = x(nT)$; $T = 0.1 \dots N-1$; n – показатель времени; k – показатель частоты; DFT – дискретное преобразование Фурье.

Распределение мощности сигнала по частотным диапазонам носит название спектральная плотность мощности (СПМ) и измеряется в дБ или Гц/Вт [19]. СПМ особенно полезна при изучении применимости метода БПФ в оценке коррозионного поведения стохастических систем [19]. Всплески сигналов в СПМ на различных частотных диапазонах могут свидетельствовать о конкретных процессах электрохимического растворения, таких как питтинг, щелевая коррозия или равномерная коррозия. Так, например, питтинговая коррозия на графике зависимости СПМ от частоты может проявляться в виде резких пиков, высота и ширина которых свидетельствует о степени локального растворения. В некоторых случаях, по аномалиям в виде отклонения СПМ от среднего значения для материалов определенного типа, либо резких перегибов на графике в различных частотных диапазонах можно определить щелевую коррозию [17–19].

СПМ анализируемого сигнала $x(n)$ определяется как дискретное временное преобразование Фурье для N выборки сигнала ($X_N(v)$) [19]:

$$S_{xx}(v) = \frac{1}{N} |X_N(v)|^2, \quad (4)$$

где v – частота, рад/с.

График зависимости логарифма СПМ от логарифма частоты называют спектрограммой [17–19].

С помощью пакета программного обеспечения MatLab (MatrixLaboratory) методом БПФ проведен анализ ВР колебания величин E для образцов сплавов Gd Tb Dy Ho Sc и Gd Tb Dy Ho Y в среде 0.01 М NaCl, получены спектрограммы ВР при различных плотностях тока на каждом из исследуемых образцов. Для подавления шумовых составляющих в спектре в качестве математического фильтра использовался метод спектрального окна Даниэля, также известное как окно Гаусса. Уравнение для спектрального окна Даниэля выглядит следующим образом [19]:

$$W(n) = \exp(-0.5 \cdot (n/N)^2), \quad (5)$$

где $W(n)$ – значение окна в выборке n ; N – длина сигнала; $\exp$ – Гауссово распределение.

В качестве примера, на рис. 2 представлены зависимости СПМ от частоты (спектрограммы) для образцов сплавов Gd Tb Dy Ho Sc и Gd Tb Dy Ho Y при плотности тока 0.5 мА/см².

В исследованиях [20–22] установлено, что угловой коэффициент линейной функции логарифма СПМ от логарифма частоты (β) является важным параметром, поскольку он помогает выявить доминирующие процессы, лежащие в основе электрохимического растворения. Например, $\beta = -2$ указывает на преобладание локального коррозионного растворения, в то время как $\beta = -1$ характерен для процесса, в котором доминирует общая коррозия. Следовательно, анализируя значения β , можно получить представление о механизмах коррозии и определить факторы, влияющие на коррозионное поведение (химический состав, микроструктура и раствор электролита).

Рассчитанные значения углового коэффициента СПМ β для исследуемых образцов при различных плотностях тока представлены в табл. 1.

Согласно полученным данным (рис. 3), β для обоих исследуемых образцов возрастает при увеличении j . Для образца Gd Tb Dy Ho Y β меняется от -1.93 до -1.77 при увеличении j с 0.2 до 0.5 мА/см². Согласно литературным данным [20–22], $\beta \sim -2$ соответствует росту стабильного питтинга. Для образца Gd Tb Dy Ho Sc при увеличении j с 0.2 до 0.5 мА/см² β меняется от -1.46 до -1.35 , что соответствует сдвигу электрохимической системы к области преобладания общей коррозии.

Согласно полученным данным, метод БПФ является полезным инструментом для определения типа электрохимического растворения, происходящего в электрохимической системе, однако, он имеет ряд ограничений.

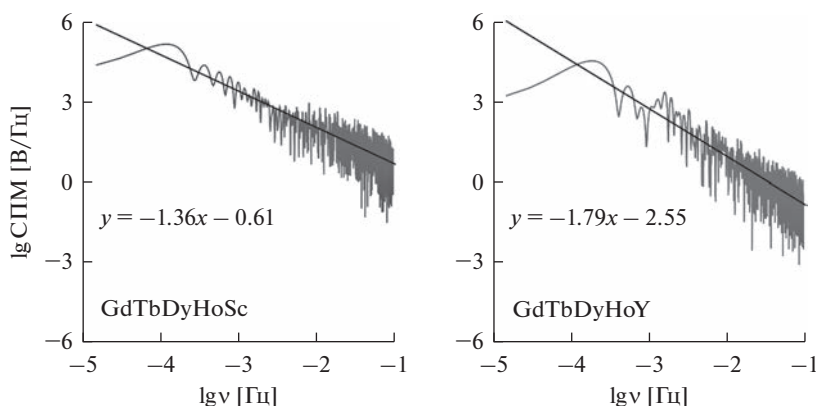


Рис. 2. Спектрограммы временных рядов $\lg \text{СПМ (В/Гц)} = f(\lg v)$ для образцов сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY при плотности тока 0.5 мА/см^2 в среде 0.01 М NaCl .

В первую очередь, БПФ предполагает, что сигнал, полученный в процессе электрохимического растворения исследуемых образцов сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY является стационарным, то есть его статистические свойства остаются неизменными во времени. В результате этого ограничения, метод БПФ не может определить важные для нестационарных сигналов параметры [15, 17].

ВА, применяемый, главным образом, для анализа нестационарных сигналов, считается более эффективным, чем БПФ. Основным отличием ВА является разложение данных не по синусоидам, а по другим функциям, называемым вейвлетобразующими [23–26].

Вейвлетный масштабно-временной спектр $S(a, b)$ является, в отличие от БПФ, функцией двух аргументов: параметра a , определяющего размер вейвлета (“масштаб”) и параметра b , определяющего временную локализацию вейвлета (“сдвиг”), и состоит из одного материнского вейвлета $\psi(t)$ [26].

Таблица 1. Значение углового коэффициента спектральной плотности мощности для образцов сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY в среде 0.01 М NaCl при различных значениях плотности тока

Плотность тока j , мА/см^2	Угловой коэффициент спектральной плотности мощности β			
	GdTbDyHoY		GdTbDyHoSc	
	β	среднее	β	среднее
0.5	–1.79	–1.77	–1.36	–1.35
	–1.75		–1.34	
0.4	–1.79	–1.80	–1.31	–1.32
	–1.81		–1.32	
0.3	–1.87	–1.87	–1.41	–1.41
	–1.86		–1.40	
0.2	–1.94	–1.93	–1.46	–1.46
	–1.92		–1.45	

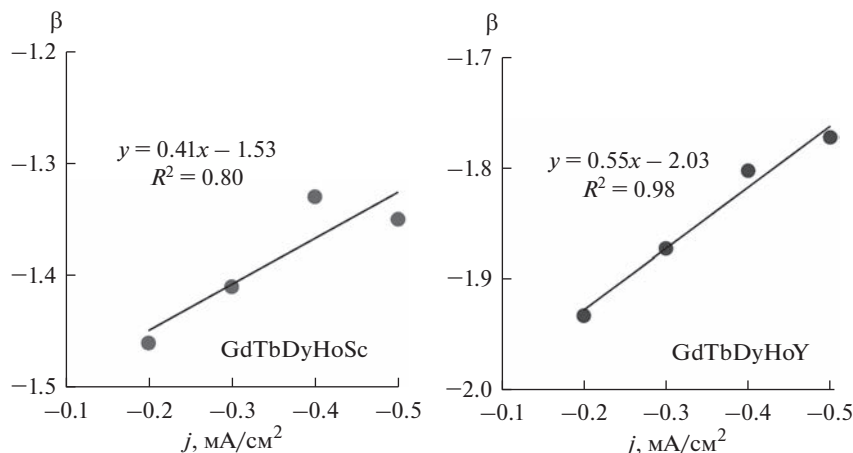


Рис. 3. Зависимость углового коэффициента β спектральной плотности мощности временных рядов колебания величин потенциала для образцов сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY от плотности тока j (мА/см²) в среде 0.01 М NaCl.

Дискретное значение амплитудной вейвлет-функции вычисляются по следующим формулам:

$$W_A(a_i, b_i) = \frac{1}{n(a_i, b_i)} \sum_{k=0}^{N-1} x_k^o \psi^* \left(\frac{t_k - b_j}{a_i} \right), \quad (6)$$

$$n(a_i, b_i) = \sum_{k=0}^{N-1} \exp \left(-\frac{1}{B} \left(\frac{t_k - b_j}{a_i} \right)^2 \right), \quad (7)$$

где $a \neq 0$; $\psi(t)$ — анализирующий (материнский) вейвлет; B — коэффициент материнского вейвлета.

В качестве материнского вейвлета для анализа полученных в результате эксперимента ВР был выбран вейвлет Морле с параметром α^2 , представляющий собой сложный вейвлет, состоящий из синусоидальной волны, модулируемой гауссианой и имеющий наилучшую локализацию как во временной, так и в частотной областях [26].

Математическое выражение для вейвлета Морле с параметром α^2 можно представить в виде:

$$\psi(t) = e^{-t^2/\alpha^2} e^{i2\pi t}. \quad (8)$$

При этом в формуле (7) следует учитывать, что $B = \alpha^2$.

Графическое представление коэффициентов вейвлет-преобразования a и b , построенное в осях частоты и времени называется скалограммой [23–26]. Другими словами, скалограмма, являясь визуальным отображением распределения энергии по масштабам, дает наглядное описание интенсивности процессов электрохимического растворения, происходящего в течение всего времени эксперимента на всех частотных диапазонах.

Скалограмма (S), являясь локальным спектром энергии, определяется как [26]:

$$S(a_i, b_i) = |W_A(a_i, b_i)|^2. \quad (9)$$

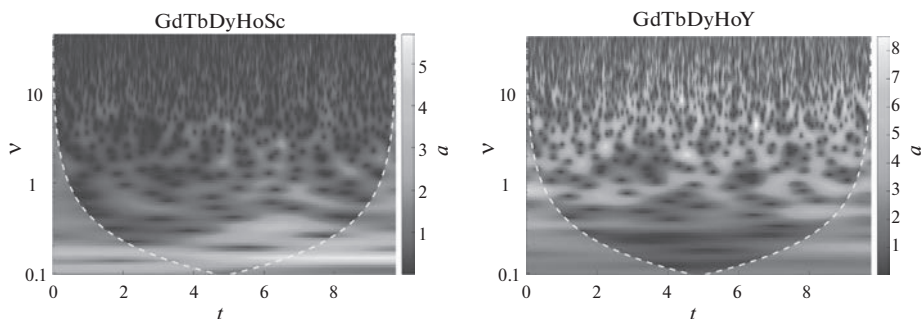


Рис. 4. Скалограммы для образцов Gd Tb Dy Ho Sc и Gd Tb Dy Ho Y при 12-часовой выдержки в 0.01 М NaCl при плотности тока 0.5 мА/см^2 .

ВА проводили с помощью пакета программного обеспечения MatLab (MatrixLaboratory). Перед началом ВА из всех анализируемых ВР был исключен тренд.

В качестве примера, на рис. 4 представлен внешний вид скалограмм для образцов Gd Tb Dy Ho Sc и Gd Tb Dy Ho Y после 12-часовой выдержки в 0.01 М NaCl при плотности тока 0.5 мА/см^2 . Цвет каждой точки на графике представляет собой величину коэффициента вейвлет-преобразования при определенном значении частоты и времени, и, как следствие, может быть идентификатором интенсивности электрохимического растворения в течение всего времени эксперимента.

В результате визуального анализа скалограмм, полученных с помощью метода ВА на образцах Gd Tb Dy Ho Sc и Gd Tb Dy Ho Y при 12-часовой выдержке в среде 0.01 М NaCl при различных j , установлено, что при увеличении j интенсивность энергетических всплесков, напрямую связанных с интенсивностью электрохимического растворения, возрастает. Максимальная величина энергетических всплесков наблюдается на образце Gd Tb Dy Ho Y в сравнении с образцом Gd Tb Dy Ho Sc (рис. 4).

Однако, визуальный анализ скалограмм не всегда эффективен для характеристики интенсивности электрохимического растворения поверхности исследуемых сплавов. Необходимо ввести числовой параметр, дающий точное выражение интенсивности энергетических всплесков, происходящих на образце в течение всего времени эксперимента во всех частотных диапазонах. Одним из таких параметров является глобальный спектр энергии (ГСЭ) (G). Его можно вывести на основе уравнения для скалограммы [26].

$$G(a_i) = \frac{1}{N^*} \sum_j S(a_i, b_j). \quad (10)$$

ГСЭ используется в качестве меры интенсивности сигнала, предоставляя информацию о распределении энергии в различных масштабах и частотах [27]. Высокоэнергетические области соответствуют значимым особенностям сигнала, в то время как низкоэнергетические области указывают на шум. С физической точки зрения ГСЭ можно назвать мерой интенсивности электрохимического растворения поверхности рабочего электрода.

На рис. 5 представлены графики распределения ГСЭ по всем частотным диапазонам для образцов Gd Tb Dy Ho Sc и Gd Tb Dy Ho Y после 12-часовой выдержки в 0.01 М NaCl при различных плотностях тока. Подобное представление результатов помогает оценить вклад каждой из частотных областей в протекание процесса электрохимического растворения поверхности исследуемых образцов. Как мы видим из представлен-

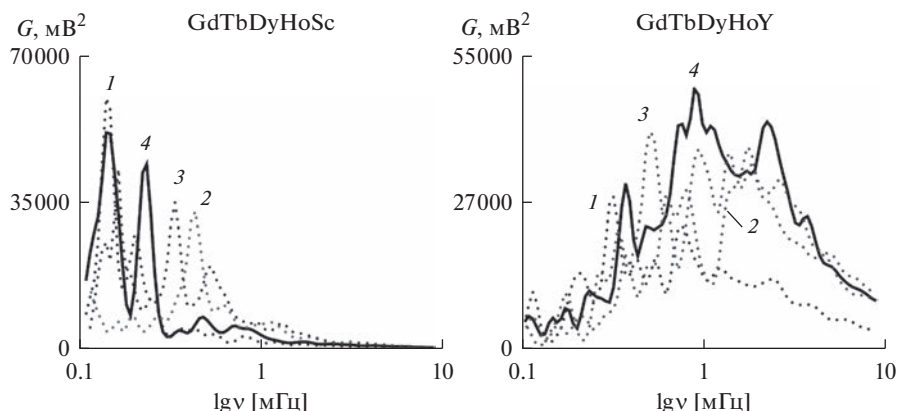


Рис. 5. Распределение глобального спектра энергии G (мВ^2) по частотным диапазонам $\lg v$ (мГц) для образцов Gd Tb Dy Ho Sc и Gd Tb Dy Ho Y при 12-часовой выдержки в 0.01 М NaCl при плотности тока, мА/см^2 : 1 – 0.2, 2 – 0.3, 3 – 0.4, 4 – 0.5.

ных графиков, наибольшие энергетические всплески при электрохимическом растворении образца Gd Tb D Ho Y наблюдались в среднечастотной области при всех значениях плотностей тока, что, согласно литературным данным [27], соответствует области развития метастабильных питтингов, переходящего в область обширных коррозионных поражений и, как следствие, интенсификации процесса электрохимического растворения по всей поверхности образца.

Распределения ГСЭ для образца Gd Tb Dy Ho Sc смещено в область низких частот, что, согласно литературным данным [27], можно связать с влиянием микроструктурных особенностей на процесс электрохимического растворения, таких, например, как образование нестабильной защитной пленки на поверхности исследуемого образца, постепенное разрушение которой приводит к электрохимическому растворению.

Суммируя значения ГСЭ по всем частотным диапазонам можно получить числовой параметр, выражающий количественную меру интенсивности электрохимического процесса растворения сплавов Gd Tb Dy Ho Sc и Gd Tb Dy Ho Y после 12-часовой выдержки в среде 0.01 М NaCl. В ВА данный параметр носит название общая энергия и обозначается символом $\|x\|^2$, где x представляет собой анализируемый сигнал. Более высокое значение общей энергии указывает на более высокую общую электрохимическую активность исследуемых сплавов. И наоборот, более низкое значение общей энергии указывает на более низкую электрохимическую активность.

Математически общую энергию можно выразить следующим образом:

$$\|x\|^2 = \sum \{ |x_{j,i}|^2 \}. \quad (11)$$

где $x_{j,j}$ – вейвлет-коэффициент на масштабе j и во временной позиции i , а суммирование ведется по всем коэффициентам вейвлет-разложения.

Согласно зависимости общей энергии от плотности тока (рис. 6) интенсивность, энергетических всплесков возрастает с увеличением плотности тока в линейной зависимости, максимальные значения общей энергии наблюдается на образце Gd Tb Dy Ho Y в сравнении с общей энергией на образце Gd Tb Dy Ho Sc и возрастает с увеличением j . Рассчитанное значение общей энергии для сплава Gd Tb Dy Ho Y при увеличении плотно-

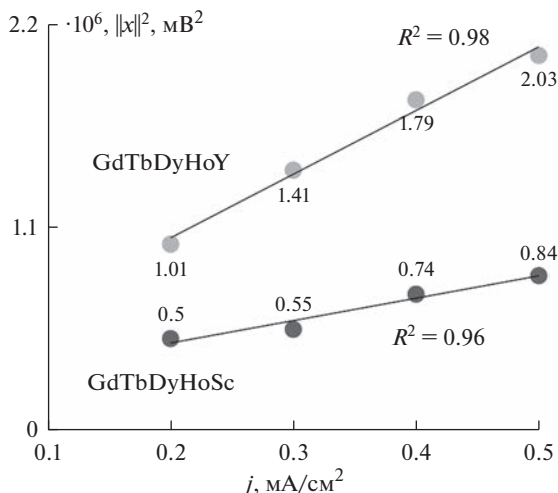


Рис. 6. Зависимость суммарного значения общей энергии $\|x\|^2$ (мВ²) по всем частотным диапазонам от плотности тока j (мА/см²) для образцов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY после 12-часовой выдержки в 0.01 М NaCl.

сти тока с 0.2 до 0.5 мА/см² увеличивается от 0.97 до 2.03 кВ², соответственно. Для сплава GdTbDyHoSc значение общей энергии увеличивается с 0.50 до 0.84 кВ².

Если принять во внимание тот факт, что плотность тока, проходящего через электрохимическую систему прямо пропорциональна скорости электрохимического растворения образцов без образования стабильной защитной пленки, результаты нашего исследования доказывают применимость общей энергии в качестве параметра для оценки интенсивности протекания электрохимических процессов на поверхности исследуемых сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY в среде 0.01 М NaCl.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы ВР колебания величин E для образцов ВЭС GdTbDyHoY и GdTbDyHoSc при плотности тока от 0.2 до 0.5 мА/см² в среде 0.01 М NaCl. Для анализа полученных ВР использовали метод БПФ. Установлено, что коэффициент угла наклона логарифма СПМ к логарифму частоты увеличивается с ростом плотности тока. В частности, для образца GdTbDyHoY коэффициент β изменяется от -1.93 до -1.77 . Для образца GdTbDyHoSc β находится в диапазоне от -1.46 до -1.35 . С помощью вейвлет-анализа для образцов ВЭС GdTbDyHoY и GdTbDyHoSc были построены скалограммы колебания величин E в среде 0.01М NaCl. На основании данных полученных скалограмм, были рассчитаны глобальные спектры энергии и значения общей энергии исследуемых систем. Результаты показывают, что общая энергия системы увеличивается с увеличением плотности тока. Максимальное значение общей энергии наблюдается на образце GdTbDyHoY по сравнению с образцом GdTbDyHoSc. Рассчитанное значение общей энергии для сплава GdTbDyHoY при увеличении плотности тока с 0.2 до 0.5 мА/см² увеличивается от 0.97 до 2.03 кВ² соответственно. Для сплава GdTbDyHoSc значение общей энергии увеличивается с 0.50 до 0.84 кВ². На основании полученных результатов, можно сказать, что методы БПФ и ВА являются эффективными инструментами для понимания электрохимического поведения локально неупорядоченных

химических систем, таких как ВЭС состава GdT_bDyHoSc и GdT_bDyHoY, в дополнение к классическим электрохимическим методам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, в рамках проекта № 21-43-00015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. // *Adv. Eng. Mater.* 2004. **6**. P. 299–303.
<https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
2. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. **375–377**. P. 213–218.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
3. Yeh J.W., Lin S.J., Chin T.S., Gan J.Y., Chen S.K., Shun T.T., Tsau C.H., Chou S.Y. // *Metall. Mater. Trans. A*. 2004. **35**. P. 2533–2536.
<https://doi.org/10.1007/s11661-006-0234-4>
4. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. // *Prog. Mater. Sci.* 2014. **61**. P. 1–93.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
5. Gao M.C. // *Cham: Springer*. 2016. P. 369–398.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5_11
6. Chen Y.Y., Duval T., Hung U.D., Yeh J.W., Shih H.C. // *Corros. Sci.* 2005. **47**. P. 2257–2279.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.008>
7. Shi Y., Yang B., Liaw P.K. // *Metals*. 2017. **7**. № 2. P. 43.
<https://doi.org/10.3390/met7020043>
8. Qiu Y., Thomas S., Gibson M.A., Fraser H.L., Birbilis N. // *npj Materials Degradation*. 2017. **1**. P. 15.
<https://doi.org/10.1038/s41529-017-0009-y>
9. Упоров С.А., Эстемирова С.Х., Стерхов Е.В., Зайцева П.В., Скрыльник М.Ю., Шуняев К.Ю., Ремпель А.А. // *Расплавы*. 2022. № 5. С. 443–453.
<https://doi.org/10.31857/S0235010622050097>
10. Ефремов А.П. Химическое сопротивление материалов: учеб. пособие. М.: Изд-во РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004.
11. Экилик В.В. Теория коррозии и защиты металлов. Методическое пособие по спецкурсу. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 2004.
12. Fukuda T., Mizuno T. // *Corros. Sci.* 1996. **38**. № 7. P. 1085–1091.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(96\)00003-0](https://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00003-0)
13. He L., Jiang Y., Guo Y., Wu X., Li J. // *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2016. **51**. P. 187–194.
<https://doi.org/10.1179/1743278215Y.0000000048>
14. Ярушкина Н.Г., Афанасьева Т.В., Перфильева И.Г. Интеллектуальный анализ временных рядов: учебное пособие. Ульяновск: Изд-во УлГТУ, 2010.
15. Дженкинс Д., Ваттс Д. Спектральный анализ и его приложение. М.: Мир, 1978.
16. Дьяконов В., Абраменкова И. MATLAB. Обработка сигналов и изображений. Специальный справочник. СПб.: Питер, 2002.
17. Mansfeld F., Xiao H. // *J. Electrochem. Soc.* 1993. **140**. № 8. P. 2205.
<https://doi.org/10.1149/1.2220796>
18. Legat A., Zevnik C. // *Corros. Sci.* 1993. **35**. P. 1661–1666.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90396-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90396-X)
19. Ташлинский А.Г., Минкина Г.Л. Спектральный анализ сигналов и исследование свойств преобразования Фурье: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу Введение в теорию сигналов. Ульяновск: Изд-во УлГТУ, 2007.
20. Zhang T., Shao Y., Meng G., Wang F. // *Electrochim. Acta*. 2007. **53**. P. 561–568.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.07.014>
21. Cheng Y.F., Luo J.L., Wilmott M. // *Electrochim. Acta*. 2000. **45**. P. 1763–1771.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00406-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00406-5)
22. Kovac J., Alaux C., Marrow T.J., Govekar E., Legat A. // *Corros. Sci.* 2010. **52**. P. 2015–2025.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.035>
23. Воробьев В.И., Грибунин В.Г. Теория и практика вейвлет-преобразования. СПб.: ВУС, 1999.
24. Planinšič P., Petek A. *Wavelets in Electrochemical Noise Analysis*, 2007.
25. Астафьева Н.М. // *Успехи физических наук*. 1996. **166**. № 11. С. 1145–1170.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0166.199611a.1145>

26. Витязев В.В. Вейвлет анализ временных рядов: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та. 2001.
27. Wang C., Wu L., Xue F., Ma R., Etim I.N., Hao X., Dong J., Ke W. // Journal of Materials Science & Technology. 2018. **34**. № 10. P. 1876–1884.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.01.015>

SPECTRAL ANALYSIS IN THE EVALUATION OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF HIGH-ENTROPY GdTbDyHoSc AND GdTbDyHoY ALLOYS

M. Yu. Skrylnik¹, P. V. Zaitceva¹, K. Yu. Shunyaev¹, A. A. Rempel¹

¹*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

The corrosion behavior of disordered systems, such as high-entropy alloys, exhibit a stochastic random process. To accurately predict and analyze the behavior of these systems in service environments, it is necessary to employ new computational and experimental methods alongside classical electrochemical methods. In this study, we highlighted the effectiveness of using fast Fourier transform and wavelet analysis to assess the corrosion behavior of stochastic systems, using the example of equimolar rare-earth alloys GdTbDyHoSc and GdTbDyHoY. To evaluate the corrosion behavior, we measured the time series of potential fluctuations for the studied samples in a 0.01 M NaCl solution over a 12-hour period, at current densities ranging from 0.2 to 0.5 mA/cm². Applying the fast Fourier transform method to analyze the obtained time series, we observed that the angular coefficient of the slope of the logarithm of the power spectral density logarithm to the logarithm of frequency increased with higher current density. Specifically, for the GdTbDyHoSc alloy, the coefficient increased from –1.46 to –1.35, indicating the prevalence of general corrosion dissolution. In contrast, for the GdTbDyHoY alloy, the coefficient increased from –1.93 to –1.77, suggesting the dominance of localized dissolution. Furthermore, we utilized wavelet analysis to process the time series data for both alloys at current densities ranging from 0.2 to 0.5 mA/cm². This analysis allowed us to plot time series scalograms, which visually illustrated the intensity of the corrosion process on the surface of the investigated alloys. From the scalograms, we calculated the values of the global energy spectra distributed over frequency ranges, as well as the values of the total energy of the investigated systems. Interestingly, the GdTbDyHoY alloy exhibited higher total energy values compared to the GdTbDyHoSc alloy. Specifically, the total energy for the GdTbDyHoY alloy increased from 0.97 to 2.03 kV² as the current density increased from 0.2 to 0.5 mA/cm², respectively. For the GdTbDyHoSc alloy, the total energy increased from 0.50 to 0.84 kV². In conclusion, the application of fast Fourier transform and wavelet analysis methods proved to be effective tools for gaining a deep understanding of the corrosion behavior of locally disordered chemical systems, such as the high-entropy alloys of GdTbDyHoSc and GdTbDyHoY composition.

Keywords: corrosion, electrochemistry, high-entropy alloys, time series, electrochemical noise, spectral methods, fast Fourier transform, wavelet analysis, corrosive dissolution, electrochemical corrosion

REFERENCES

1. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang, S.Y. // Adv. Eng. Mater. 2004. **6**. P. 299–303.
<https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
2. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. // Mater. Sci. Eng. A. 2004. **375–377**. P. 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
3. Yeh J.W., Lin S.J., Chin T.S., Gan J.Y., Chen S.K., Shun T.T., Tsau C.H., Chou S.Y. // Metall. Mater. Trans. A. 2004. **35**. P. 2533–2536.
<https://doi.org/10.1007/s11661-006-0234-4>
4. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. // Prog. Mater. Sci. 2014. **61**. P. 1–93.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>

5. Gao M.C. // *Cham: Springer*. 2016. P. 369–398.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5_11
6. Chen Y.Y., Duval T., Hung U.D., Yeh J.W., Shih H.C. // *Corros. Sci.* 2005. **47**. P. 2257–2279.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.008>
7. Shi Y., Yang B., Liaw P.K. // *Metals*. 2017. **7**. № 2. P. 43.
<https://doi.org/10.3390/met7020043>
8. Qiu Y., Thomas S., Gibson M.A., Fraser H.L., Birbilis N. // *npj Materials Degradation*. 2017. **1**. P. 15.
<https://doi.org/10.1038/s41529-017-0009-y>
9. Uporov S.A., Estemirova S.Kh., Sterkhov E.V., Zaitceva P.V., Skrylnik M.Yu., Shunyaev K.Yu., Rempel A.A. // *Rasplavy*. 2022. № 5. P. 443–453. [In Russian].
<https://doi.org/10.31857/S0235010622050097>
10. Efremov A.P. *Himicheskoe soprotivlenie materialov: ucheb. Posobie* [Chemical resistance of materials: study guide]. M.: Publishing House of the Russian State University of Oil and Gas named I.M. Gubkin, 2004. [In Russian].
11. Jekilik V.V. *Teorija korrozii i zashchity metallov. Metodicheskoe posobie po speckursu* [Theory of corrosion and protection of metals. Methodological guide for a special course]. Rastov-na-Donu: Izd-vo RGU, 2004. [In Russian].
12. Fukuda T., Mizuno T. // *Corros. Sci.* 1996. **38**. № 7. P. 1085–1091.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(96\)00003-0](https://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00003-0)
13. He L., Jiang Y., Guo Y., Wu X., Li J. // *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2016. **51**. P. 187–194.
<https://doi.org/10.1179/1743278215Y.0000000048>
14. Jarushkina N.G., Afanas'eva T.V., Perfil'eva I.G. *Intellektual'nyj analiz vre-mennyh rjadov: uchebnoe posobie* [Time Series Mining: A Tutorial]. Ul'janovsk: Izd-vo UIGTU, 2010. [In Russian].
15. Dzenkins D., Vatts D. *Spektral'nyj analiz i ego prilozhenie* [Spectral analysis and its application]. M.: Mir, 1978. [In Russian].
16. D'jakonov V., Abramenkova I. *MATLAB. Obrabotka signalov i izobrazhenij. Special'nyj spravoch-nik* [MATLAB. Processing of signals and images. Special guide.]. SPb.: Piter, 2002. [In Russian].
17. Mansfeld F., Xiao H. // *J. Electrochem. Soc.* 1993. **140**. № 8. P. 2205.
<https://doi.org/10.1149/1.2220796>
18. Legat A., Zevnik C. // *Corros. Sci.* 1993. **35**. P. 1661–1666.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90396-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90396-X)
19. Tashlinskij A.G., Minkina G.L. *Spektral'nyj analiz signalov i issledovanie svojstv preobrazovaniya Fur'e: metodicheskie ukazaniya k vypolneniju laborator-nyh rabot po kursu Vvedenie v teoriju signalov* [Spectral analysis of signals and the study of the properties of the Fourier transform: guidelines for performing laboratory work on the course Introduction to the theory of signals]. Ul'janovsk: Izd-vo UIGTU, 2007. [In Russian].
20. Zhang T., Shao Y., Meng G., Wang F. // *Electrochim. Acta*. 2007. **53**. P. 561–568.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.07.014>
21. Cheng Y.F., Luo J.L., Wilmott M. // *Electrochim. Acta*. 2000. **45**. P. 1763–1771.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00406-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00406-5)
22. Kovac J., Alaux C., Marrow T.J., Govekar E., Legat A. // *Corros. Sci.* 2010. **52**. P. 2015–2025.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.035>
23. Vorob'ev V.I., Gribunin V.G. *Teorija i praktika vejvlet-preobrazovaniya* [Theory and practice of wavelet transform]. SPb.: VUS, 1999. [In Russian].
24. Planinšič P., Petek A. *Wavelets in electrochemical noise analysis*, 2007.
25. Astaf'eva N.M. // *Uspehi fizicheskikh nauk*. 1996. **166**. № 11. P. 1145–1170. [In Russian].
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0166.199611a.1145>
26. Vityazev V.V. *Veyvlet-analiz vremennykh ryadov: Ucheb. Posobiye* [Wavelet time series analysis: Tutorial]. SPb.: Izd-vo SPb. universitet 2001. [In Russian].
27. Wang C., Wu L., Xue F., Ma R., Etim I.N., Hao X., Dong J., Ke W. // *Journal of Materials Science & Technology*. 2018. **34**. № 10. P. 1876–1884.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.01.015>