

О.М. Герцик¹, М.О. Ковбуз¹, О.А. Єзерська², Т.Г. Переверзева¹, Л.М. Беднарська¹

Вплив термічної та магнітної обробки на антикорозійну стійкість аморфних сплавів $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ та $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$

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

²Department of Adhesive Bonding Technology and Surfaces, Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, Wiener Str. 12, D-28359 Bremen, Germany

Електрохімічними методами (потенціометрія, вольтамперометрія, електрохімічна імпедансна спектроскопія) та рентгеноспектральним мікроаналізом досліджено вплив різномінеральної термообробки та дії змінного магнітного поля на хімічний опір легованих Ni, Cu, Mo, Nb аморфних сплавів на основі Fe у агресивних водних середовищах.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, термічна обробка, змінне магнітне поле.

Стаття поступила до редакції 17.11.2009; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Розвиток електромереж передбачає створення нових конструкцій з сучасних матеріалів надійніших та екологічно безпечних. Виробництво таких матеріалів, у вигляді аморфних та нанокристалічних сплавів на основі заліза, налагоджене в Інституті металофізики НАН України. Елементний склад легуючих додатків і структура аморфних металевих сплавів (АМС) на основі заліза визначає їх фізичні та хімічні властивості і, тим самим, можливість широкого застосування, зокрема, як магнітопровідних та конструкційних матеріалів в техніці і медицині [1]. Однак, тільки комплексне вивчення активності поверхні аморфних сплавів внаслідок дії агресивних умов їх експлуатації та фізичних напруг може бути підставою для цільового використання та тривалого збереження їх якості [2-10].

І. Методика експерименту

Стрічки аморфних металевих сплавів, товщиною 0,03 мм, отримані шляхом швидкого гартування розплаву на поверхні мідного барабану, що обертається з високою швидкістю (40 м/с). Швидкість гартування сплаву $\sim 10^6$ К/с. В результаті такої технології виготовлення стрічок АМС розрізняють контактний (к) і зовнішній (з) бік, який безпосередньо не контактує з охолоджуючим

елементом і за фізико-хімічними властивостями відрізняється від контактного боку [2,3]. Аморфні сплави $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ та $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ призначені для використання як магнітопровідники в трансформаторних пристроях, дроселях, елементах магнітних ключів та генераторів, магнітних підсилювачах і т.д. Особливо ефективні в області підвищених (> 400 Гц) і високих частот внаслідок низьких величин питомих втрат та високої динамічної проникності. Порівняно з найчастіше використовуваними феритами, вони дозволяють знизити масу перетворюючого пристрою в 1,5 - 2 рази.

Потенціометричні та вольтамперометричні дослідження проводилися за допомогою потенціостату Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R в гальванічному елементі типу: АМС-електрод|0,5 М водний NaCl|Ag/AgCl/KCl. Початкове (E_c) та стаціонарне (E_s) значення потенціалів, швидкість (v) та час (t) встановлення стаціонарного потенціалу визначали із залежності потенціалу від часу.

Електрохімічна імпедансна спектроскопія (EIS) проводилась з використанням Autolab[®]/PGSTAT-20 з частотним аналізатором та диференціальним електрометричним підсилювачем (Eco Chemie B.V. the Netherlands) з подальшою обробкою відповідними комп'ютерними програмами.

Термічна обробка зразків аморфних сплавів здійснювалась в муфельній печі типу СНОП-16.2.5./9-Н5 в температурному інтервалі 373 – 473 К.

Таблиця 1

Потенціометричне дослідження взаємодії АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ з водними розчинами натрій хлориду різної концентрації

C_{NaCl} , моль/л	Поверхня	E_o , В	E_c , В	ΔE , В	t, с	$v \cdot 10^3$, В/с
0,50	к	-0,490	-0,700	0,210	710	2,44
	з	-0,484	-0,696	0,212	900	1,32
0,25	к	-0,525	-0,69	0,165	780	1,02
	з	-0,487	-0,683	0,196	900	1,60
0,15	к	-0,491	-0,665	0,174	900	1,28
	з	-0,505	-0,697	0,192	900	1,58
0,05	к	-0,521	-0,674	0,153	840	1,38
	з	-0,516	-0,667	0,151	900	1,22

Таблиця 2

Потенціометричне дослідження взаємодії АМС $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ з водними розчинами натрій хлориду різної концентрації

C_{NaCl} , моль/л	Поверхня	E_o , В	E_c , В	ΔE , В	t, с	$v \cdot 10^3$, В/с
0,50	к	-0,435	-0,496	0,061	1260	0,45
	з	-0,398	-0,492	0,094	1380	0,53
0,25	к	-0,436	-0,458	0,022	1380	0,21
	з	-0,396	-0,476	0,080	1440	0,95
0,15	к	-0,291	-0,474	0,184	480	1,81
	з	-0,253	-0,471	0,218	900	1,82
0,05	к	-0,397	-0,482	0,085	660	0,56
	з	-0,350	-0,485	0,135	840	1,30

Тривалість ізотермічної обробки 1 година.

Змінне магнітне поле (ЗМП) частотою 50 Гц створювалось у спеціально сконструйованому пристрої. Тривалість експозиції зразка у ЗМП - 30, 60 хв.

Елементний склад поверхні стрічки АМС досліджено методом рентгеноспектрального зондового мікроаналізу (РСМ). Спектральний склад рентгеновського випромінювання аналізували дифракційним спектрометром DS-130С.

II. Результати експерименту та їх обговорення

На швидкість і механізм анодного процесу розчинення металів, особливо підгрупи заліза, помітно впливає склад розчину [2 - 4], тобто наявність агресивних домішок. Існує певна закономірність впливу концентрації хлориду натрію, в розчинах якого найчастіше проводиться оцінка електрохімічної активності металів при зміні

агресивності середовища. Найагресивнішим є 0,5 М розчин солі, що пов'язано з особливостями розчинності кисню у воді, оскільки у всьому діапазоні концентрацій натрій хлориду розчинення поверхні лімітується кисневою деполяризацією.

Зміна концентрації натрій хлориду в межах (0,05 ÷ 0,50) М приводить до зсуву значень стаціонарного потенціалу АМС – електродів у катодний бік (табл. 1, 2). Така зміна електрохімічних параметрів свідчить про інтенсифікацію процесу розчинення. Очевидно, при нижчих концентраціях іонів хлору утворюється щільніший захисний шар.

Підвищена стійкість аморфних сплавів в агресивних середовищах є наслідком не тільки односторонньої структури, але переважно зумовлена присутністю на поверхні сплавів захисної плівки специфічної будови і складу [2-7]. Практичне використання АМС на основі феруму для конструкційних матеріалів, зокрема, в електроенергетиці, передбачає їх використання в температурному інтервалі 293 – 493 К із збереженням магнітних властивостей. Зміна складу

Таблиця 3

Зміна складу поверхні (мас. %) АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ внаслідок різної тривалості термообробки при температурі 670 К

Тривалість термообробки,	Fe	Ni	Mo	Si, B
0	97,2	1,1	1,0	0,7
5	94,4	1,3	0,6	3,7
24	94,4	1,2	0,2	4,6
Шихта	91,1	1,2	1,0	6,7

Таблиця 4

Потенціометричне дослідження корозії АМС у 0,5 М водному розчині NaCl після попередньої одноденної термообробки

Сплав	T, К	Бік	E_o , В	E_c , В	ΔE , В	t, с	$v \cdot 10^3$, В/с
$Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$	293	к	-0,37	-0,62	0,25	2280	1,6
		з	-0,57	-0,71	0,14	600	1,3
	373	к	-0,26	-0,55	0,19	2700	0,9
		з	-0,51	-0,65	0,14	780	1,2
	473	к	-0,51	-0,68	0,17	1740	1,2
		з	-0,45	-0,70	0,25	2640	1,4
$Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$	293	к	-0,43	-0,49	0,06	1380	0,53
		з	-0,39	-0,49	0,10	1560	0,62
	373	к	-0,40	-0,49	0,08	1920	0,38
		з	-0,41	-0,50	0,08	1260	0,66
	473	к	-0,23	-0,38	0,15	2400	0,67
		з	-0,20	-0,36	0,16	1980	0,68

поверхні при нагріванні (табл. 3) може зумовлювати також і зміну корозійної стійкості.

Вплив попередньої термообробки в межах від 373 К до 473 К на електрохімічні параметри корозії аморфних сплавів є неоднозначним. Так для АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ відпал в такому температурному інтервалі (табл. 4, рис. 1) приводить до незначного зсуву значення стаціонарного

потенціалу в катодний бік, тобто при термообробці підвищується кристалічність сплаву та частково руйнується захисна поверхнева плівка, що знижує його корозійну стійкість і приводить до окрихнення. У випадку АМС $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ підвищення температури попередньої обробки зумовлює зсув значень стаціонарного потенціалу в анодний бік (рис. 1), тобто підвищується корозійна стійкість як

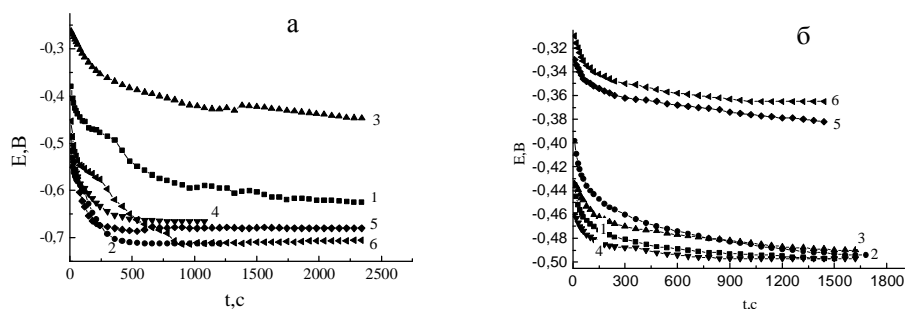


Рис. 1. Кінетика встановлення стаціонарного потенціалу контактного (1, 3, 5) та зовнішнього (2, 4, 6) боків АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ (а) та $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ (б) до (1, 2) та після 1-о год. термообробки при 373 К (3,4) і при 473 К (5,6) у 0,5М NaCl.

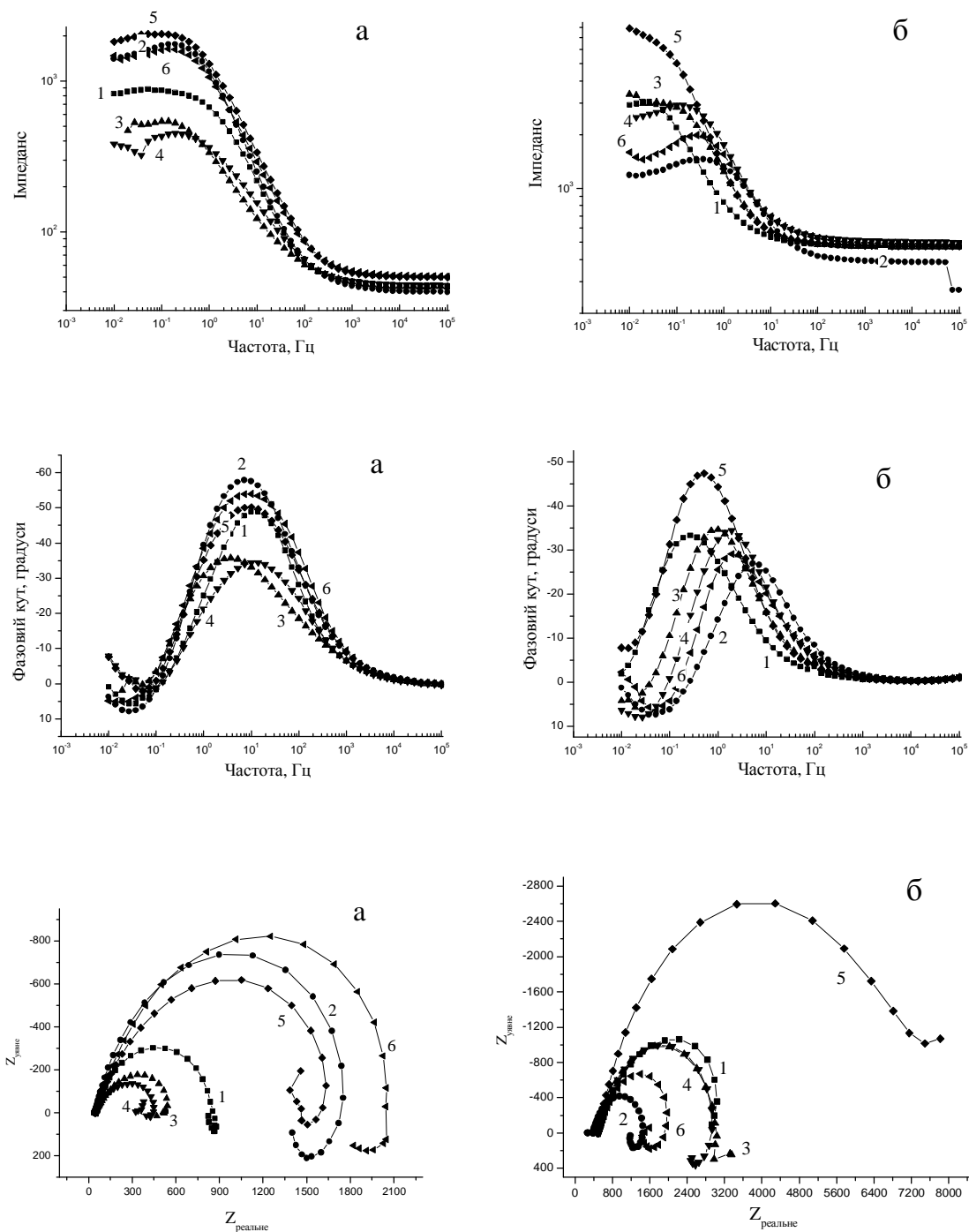


Рис. 2. Залежність модуля імпедансу і фазового кута від частоти струму та криві Найквіста для контактного(1, 3, 5) та зовнішнього (2, 4, 6) боків АМС Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0} (1, 2) та після попередньої термообробки при 373 К (3, 4) та 473 К (5, 6) у 0.5 М (а) та 0,05 М (б) водному розчині NaCl.

зовнішньої, так і контактної поверхонь.

Електрохімічна імпедансна спектроскопія дозволяє оцінити не тільки рівень загальної корозії, але окремо і вклад дефектних ділянок, а також процесів на бездефектних ділянках як результат щільних оксидних покривів. ЕІС, практично, дозволяє вимірювати опір, який створюють оксидні покриви транспортів молекул води, кисню та іонам до поверхні металу. Для розрахунку складових імпедансу використовували схему, складену з двох

резисторів та конденсатора ($R_1(Q_{dl}R_2)$), де R_1 – опір електроліту, R_2 – опір переносу заряду та Q_{dl} – елемент сталої фази, що характеризує ємність подвійного електричного шару. Така електрична схема є задовільна при умові взаємопроникнення оксидних поверхневих шарів (табл. 5, рис. 2). Результати оцінки зміни корозійної стійкості сплавів, одержані методом потенціометрії, корелюють з результатами, одержаними методом електрохімічної імпедансної спектроскопії

Таблиця 5

ЕІС параметри АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ після попередньої одноденної термообробки у водних розчинах NaCl

T, К	Бік	R ₁ , Ом	E, В	R ₂ , Ом	Q _{dl} · 10 ⁴ , Ф·см ⁻²	α	R _f
0,5 М NaCl							
293	к	44,47	-0,68	834.1	1,68	0,80	0,84
	з	41,08	-0,68	1873	1,32	0,82	0,66
373	к	43,24	-0,68	609.7	6,74	0,64	3,37
	з	43,92	-0,66	439.8	3,83	0,69	1,92
473	к	50,88	-0,66	1767	1,52	0,75	0,76
	з	49,66	-0,67	2251	1,24	0,77	0,62
0,05М NaCl							
293	к	473,2	-0,70	3680	5,66	0,69	2,83
	з	380,5	-0,64	1087	0,83	0,82	0,42
373	к	474,3	-0,71	2773	2,15	0,78	1,10
	з	509,3	-0,68	2632	1,15	0,81	0,58
473	к	480,3	-0,74	7376	2,10	0,80	1,10
	з	496,1	-0,67	1593	1,15	0,80	0,58

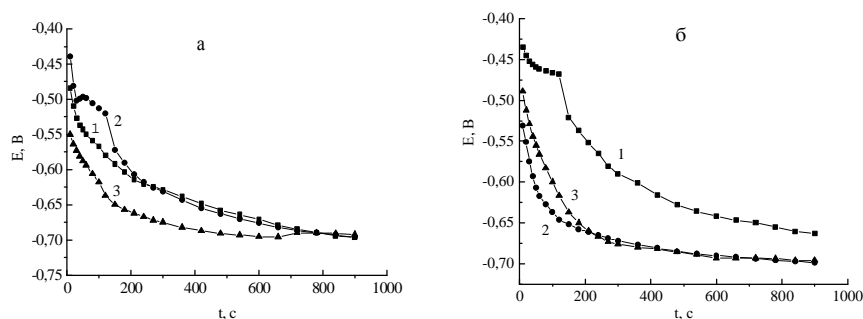


Рис. 3. Кінетика встановлення стаціонарного потенціалу зовнішнього (а) та контактного (б) боків АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ до магнітної обробки (1) та після витримування у ЗМП протягом 30 хв (2) та 60 хв (3) у 0,5 М водному розчині NaCl.

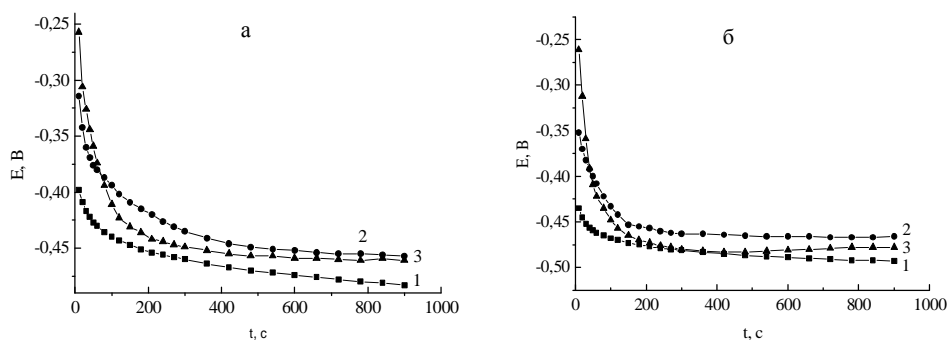


Рис. 4. Кінетика встановлення стаціонарного потенціалу зовнішнього (а) та контактного (б) боків АМС $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ до магнітної обробки (1) та після витримування у ЗМП протягом 30 хв (2) та 60 хв (3) у 0,5 М водному розчині NaCl.

Магнітні поля, в яких використовуються аморфні феромагнетики на основі заліза, викликають нестабільність їх магнітних, механічних, корозійних властивостей, пов'язаних з протіканням зворотніх і незворотніх процесів структурної релаксації. Нами оцінено вплив змінних магнітних полів на корозійну активність конструкційних сплавів на основі заліза (рис. 3, 4).

У випадку АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ попереднє витримування у ЗМП активізує поверхню і зсувається в катодний бік. Очевидно, активні процеси зміни елементного складу починаються вже після 30 хвилинної експозиції (рис. 3). На основі електрохімічних параметрів можна вважати, що змінне магнітне поле викликає рух доменів та інтенсифікує процеси виходу атомів металу на

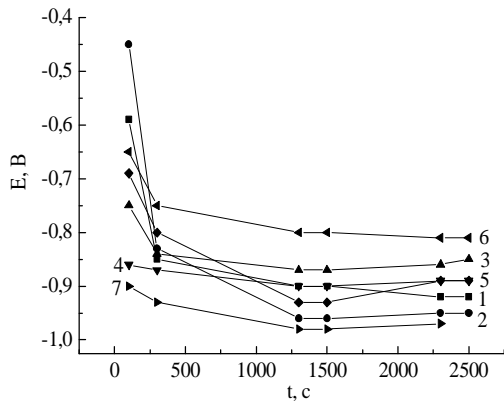


Рис. 5. Зміна потенціалу корозії контактного (1, 3, 5, 7) та зовнішнього (2, 4, 6) боків стрічки АМС $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ до (1, 2), після попередньої одноденної термообробки (3, 4) та послідовної термообробки (1 год) і ЗМП (30 хв) (5, 6), ЗМП 30 хв (7) з $v = 50$ Гц у 0,5 М водному розчині NaCl.

поверхню аморфної стрічки. Необхідно зазначити, що чутливішою до дії магнітного поля є контактна поверхня.

Дія змінного магнітного поля на АМС $Fe_{73.1}Cu_{1.0}Nb_{3.0}Si_{15.5}B_{7.4}$, навпаки, стабілізує поверхню (рис. 4), що пов'язано з виходом на поверхню металів, які утворюють у кисневій атмосфері захисні шари. Тривалість експозиції в полі чинить суттєвий вплив лише на початкове значення потенціалу. Збільшення експозиції зумовлює зсув потенціалу в анодний бік.

Хоча найпоширенішим є використання АМС в режимах високих температур та магнітних полів, однак, теоретично і практично цікавим є також дослідження поперемінної дії відпалу та ЗМП на корозійну стійкість АМС. Попередньо відпалені (1 год) зразки АМС (373 – 673 К) піддавались намагнічуванню в ЗМП протягом 30 хвилин. Внаслідок цього змінюється хід вольтамперних кривих, особливо анодної вітки. В залежності від режиму попередньої обробки змінюється не тільки потенціал корозії (рис. 5), але й інтенсивність та співвідношення процесів пасивації, перепасивації та

вторинної пасивації. Після відпалу при 373 К значення $E_{кор}$ АМС легованих Мо набуває додатніших значень. Струми корозії, при цьому, знижуються на порядок. З підвищенням температури відпалу інтервал пасивації, в основному, досягається при меншій тривалості поляризації, струми пасивації зростають. Очевидно пасиваційні плівки, які утворюються на поверхні АМС, відпалених при вищих температурах утворюються легше, однак є менш щільними і зворотні процеси їх розчинення протікають з помітною швидкістю.

Висновки

Аморфні сплави $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ і $Fe_{73.1}Cu_{1.0}Nb_{3.0}Si_{15.5}B_{7.4}$ із специфічним рівнем структурованості та оптимізованим елементним складом особливо цінні, як магніто провідники у широкому діапазоні частот зумовлених низькими питомими втратами і високою динамічною проникністю. Поряд з такими цінними властивостями ці феромагнітні аморфні сплави є чутливими до температурних змін і хімічно агресивних середовищ.

Одноденна термічна обробка обидвох сплавів при 293, 373, 473 К приводить до зниження хімічного опору першого сплаву (табл. 4), що, очевидно, пов'язано з дефектністю оксидних захисних покриттів, зумовленою частковою кристалізацією поверхневих шарів сплаву. Додатки Cu і Nb запобігають кристалізації [5,7,9]; Cu утворює стійкі оксиди, що ущільнюють захисні покриття і зумовлюють антикорозійну здатність, про що свідчить зсув значень $-E_c$ в анодний бік і помітно нижча швидкість руйнування ($v; v/s$) поверхні.

Визначена методом ЕІС зміна $R_2 = f(T, K)$ АМС – електроду $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ у 0,05 М і 0,5 М NaCl підтверджує високу опірність оксидних покривів транспортів молекул води, кисню та зарядженим частинкам до поверхні металу. Попередня активація поверхні термообробкою і намагнічуванням у ЗМП приводить до ущільнення оксидних шарів і зсуву потенціалів корозії у анодний бік. Отже, можна вважати, що в результаті почергової активації оксидних процесів зміцнюється захист поверхні АМС.

- [1] А.П. Шпак, В.В. Маслов, В.К. Косенко. Ресурсозберігаючі технології виробництва нанокристалічних прецизійних магнітних матеріалів як складова інноваційного розвитку енергетичної та електротехнічної галузей промисловості України // *Наука та інновації*, **1**(3), сс. 92-111 (2005).
- [2] О. Hertsyk, М. Kovbuz, L. Bednarska. Influence of metal component composition on the structure and electrochemical properties of amorphous alloys // *Book of abstracts XII International seminar on physics and chemistry of solids, Lviv, Ukraine, 28-31 May*, pp.145 (2006).
- [3] L. Bednarska, S. Mudry, M. Kovbuz, B. Kotur, O. Hertsyk, G. Haneczok, M. Karolus. Nanocrystallization and structure of $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ amorphous alloy // *J. of Non-Cryst. Sol.*, **354**(35-39), pp. 4359-4362 (2008).
- [4] О. Герцик, М. Ковбуз, Л. Беднарська. Оцінка конкурентної дії хлорид-іонів на поверхню аморфного та кристалічного сплавів // *Вісник Львівського університету. Сер. хім.*, **(40)**, сс. 284-288 (2001).
- [5] L. Bednarska, G. Haneczok, M. Kovbuz, B. Kotur, O. Hertsyk. Influence of Cu and Nb on the nanocrystallization and magnetic properties of the iron based amorphous alloys // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **43**(6), сс. 122-124 (2007).

- [6] С.І. Мудрий, Л.М. Беднарська, М.О. Ковбуз, О.М. Герцик, Б.Я. Котур. Трансформація структури при термо- та термомагнітній обробці аморфних сплавів на основі кобальту // *Металофізика і нові технології*, **27**(9), сс. 1187-1191 (2005).
- [7] A. Chrobak, D. Chrobak, G. Heneczok, P. Kwapuliński, Z. Kwolek, M. Karolus. Influence of Nb on the first stage of crystallization in $\text{Fe}_{86-x}\text{Nb}_x\text{B}_{14}$ amorphous alloys // *Materials Science and Engineering*, **382**, pp. 401-406 (2004).
- [8] A. Gupta, N. Bhagat, G. Principi, A. Maddalena, N. Malhotra, B.A. Dasannacharya, P.S. Goel, H. Amenitsch, S. Bernstorff. Nanocrystallisation of amorphous alloys: comparison between Furnace and current annealing // *Intermetallics*, **8**, pp. 287-291 (2000).
- [9] N. Mattern, A. Danzing, M. Müller. Effect of Cu and Nb on crystallization and magnetic properties of amorphous $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ alloys // *Materials Science and Engineering A*, **A194**, pp. 77-85 (1995).
- [10] Y. R. Zhang, R. V. Ramanujan. Microstructural observations of the crystallization of amorphous Fe-Si-B based magnetic alloys // *Thin Solid Films*, **505**, pp. 97-102 (2006).

O.M. Hertsyk¹, M.O. Kovbuz¹, O.A.Yezerska², L.M.Bednarska¹, T.G.Pereverzeva¹

Influence of Termal and Magnetic Treatment on Slushing Resistance of Amorphous Alloys $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ and $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$

¹Ivan Franko Lviv National University, Kyryla and Mefodiya Str. 6, UA-79005 Lviv, Ukraine, o_hertsyk@yahoo.com
²Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, Wiener Str. 12, D-28359 Bremen, Germany

By electrochemical methods (potentiometry, voltamperometry, impedance spectroscopy) and X – ray diffraction microanalysis explored influence of various temperature heat treatment and action of the alternating magnetic field on chemical resistance of alloyed Ni, Cu, Mo, Nb amorphous alloys on the basis of Fe in the aggressive water environments.