

УДК 54-161+544.653.22

ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ ТА ЗМІННОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЕРУМВМІСНИХ АМОРФНИХ СПЛАВІВ

Т. Переверзєва¹, О. Герцик¹, М. Ковбуз¹, С. Шурко¹, Н. Сеньків²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: djunjer1@gmail.com;

²Львівський медичний інститут,
вул. В. Поліщука, 76, 79015 Львів, Україна

Електрохімічними методами (хронопотенціометрія, вольтамперометрія) та енергодисперсійним мікроаналізом досліджено вплив поперемінної термообробки при $T=473$ К та різнотривалої дії змінного магнітного поля (ЗМП) на хімічний опір легованих Ni, Cu, Mo, Nb аморфних сплавів на основі Fe у 0,5 М водному розчині NaCl. З'ясовано, що важливою є послідовність досліджуваних зовнішніх впливів, тобто попереднє витримання АМС у ЗМП з подальшим нагрівом і навпаки – попередній нагрів з наступним перебуванням у ЗМП.

Ключові слова: аморфний сплав, змінне магнітне поле, термообробка, оксидні шари.

Сучасна техніка потребує щораз новіших матеріалів, зокрема аморфних металевих сплавів (АМС) зі специфічними властивостями, придатних до експлуатації у складних умовах різних навантажень: механічних, теплових, радіаційних, електромагнітних та інших. Усі ці чинники впливають на дифузію атомів металів і, тим самим, зумовлюють як фізико-хімічні властивості АМС, так і експлуатаційні [1].

З огляду на це вивчення експериментальних закономірностей дифузії атомів у різнолегованих АМС в умовах зовнішніх навантажень є підґрунтям для теорії і практики матеріалознавства. З урахуванням того, що електрохімічні (хімічні) процеси в гетерогенних умовах є поверхневими, тобто відбуваються на межі зарядженої фази, результати дослідження впливу змінного магнітного поля (ЗМП) на дифузію атомів в електродному матеріалі є необхідними для інтерпретації електрохімічних процесів [2–4].

У створенні сучасних технічних пристроїв часто використовують феромагнітні аморфні сплави. Постійне магнітне поле стимулює цілеспрямовану дифузію атомів металів, що перерозподіляє концентрацію магніточутливого елемента в об'ємі матеріалу і, тим самим, змінює його стосунок до зовнішніх чинників [5–7]. Відповідно, відбувається перерозподіл реакційних центрів на поверхні зразків АМС за умови дії ЗМП [8–11]. Комбінована модифікація АМС чергуванням термообробки

й експозиції у ЗМП активно змінює корозійну тривкість та інтенсивність послідовних стадій окиснення металевої поверхні сплаву [12]. Вивчення впливу цих чинників на властивості аморфних матеріалів може бути основою для прогнозування їх тривкості в умовах експлуатації.

Об'єкти дослідження: аморфні сплави на основі Fe: $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$; $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$. Сплави у вигляді стрічок товщиною 20, 30 мкм одержували методом спінінгування розплаву в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України. За цією технологією у стрічок сплавів розрізняють зовнішню (з) і контактну (к) поверхні. 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. Порівняно з найчастіше використовуваними феритами, вони допомагають знизити масу перетворюючого пристрою в 1,5–2 рази.

Термічну обробку зразків аморфних сплавів проводили в муфельній печі типу СНОП-16.2.5./9-Н5 за температури (473 ± 5) К. Швидкість нагріву до $473 \text{ K} = 0,1 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$. Тривалість ізотермічної обробки – 1 год. Змінне магнітне поле (ЗМП) частотою 50 Гц і напруженістю 430 мТл створювалось у спеціально сконструйованому пристрої. Тривалість експозиції зразків у ЗМП – 1 та 3 год.

З метою наближення руйнівних умов, діючих на пристрої в технічних умовах їх використання, досліджено вплив комбінованої модифікації: термообробки та різнотривалого ЗМП у різних послідовностях. Контроль зміни властивостей поверхні АМС проводили потенціометрично та вольтамперометрично у водному еталонному 0,5 М розчині натрій хлориду.

Хронопотенціометричні та вольтамперометричні дослідження проводили за допомогою потенціостату Jaisse Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R в гальванічному елементі типу: АМС-електрод|0,5 М водний NaCl|Ag/AgCl|KCl_{нас}. В циклічній вольтамперометрії робочим електроном була пластинка з досліджуваного аморфного сплаву площею $0,15 \text{ cm}^2$, насичений хлорсрібний електрод порівняння та допоміжний електрод – платинова пластинка площею 1 cm^2 .

За допомогою цих методик отримано характеристики самочинного окиснення поверхні сплаву в контакт з агресивним середовищем. Вольтамперометрично внаслідок циклічного сканування потенціалу визначено зміну корозійних характеристик зразків, зумовлених комбінованою модифікацією.

Досліджено вплив на корозійну тривкість АМС $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ і $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ комбінованої обробки, яка передбачала витримування цих сплавів у ЗМП впродовж 1 та 3 год і відпалювання упродовж 1 год при 473 К. З'ясовано, що важливою є послідовність досліджуваних зовнішніх впливів, тобто попереднє витримування АМС у ЗМП із подальшим нагрівом при 473 К і навпаки. Комбінована дія ЗМП та термообробки на АМС $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ зсуває потенціали через 20 хв вимірювання в анодний бік на 0,10–0,12 В, що свідчить про стабілізацію поверхні сплаву (табл. 1). У випадку АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ простежується незначна активація поверхні, тобто зсув потенціалів у катодний бік на (0,02–0,04) В.

Аналіз результатів хронопотенціометричних досліджень показав, що потенціали, які фіксуються в перший момент контакту електрода з агресивним середовищем і набувають певних значень упродовж 20 хв, суттєво відрізняються в різнолегованих АМС $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ та $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$. Так, збільшення тривалості експозиції від 1 до 3 год у ЗМП АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ та термообробка активізують поверхню, і потенціали E_{20} зсуваються в катодну область, тобто стійкість до розчинення цього сплаву знижується. Поверхня АМС $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ дією ЗМП та ТО стабілізується. Підвищення тривкості до розчинення у 0,5 М розчині NaCl найпомітніше після 3 год експозиції у ЗМП та одногодинній обробці при 473 К.

Вольтамперометричні характеристики АМС $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ та $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$, витримані 1 год при 473 К і у ЗМП протягом 3 год (табл. 2), свідчать про вплив порядку модифікації зразків на швидкість анодного розчинення.

Таблиця 1

Вплив змінного магнітного поля (ЗМП) та термообробки (ТО)
(1 год при 473 К) на потенціал поверхні АМС у 0,5 М водному розчині NaCl

АМС	Обробка	Поверхня	$-E_0$, В	$-*E_{20}$, В	$ \Delta E $, В
$Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$	Вихідний	к	0,43	0,44	0,01
		з	0,33	0,42	0,09
	ЗМП (1 год) + ТО	к	0,10	0,29	0,19
		з	0,32	0,45	0,13
	ЗМП (3 год) + ТО	к	0,14	0,29	0,15
		з	0,10	0,31	0,21
	ТО + ЗМП (1 год)	к	0,22	0,32	0,10
		з	0,17	0,36	0,19
	ТО + ЗМП (3 год)	к	0,13	0,26	0,13
		з	0,19	0,38	0,19
$Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$	Вихідний	к	0,52	0,62	0,10
		з	0,50	0,66	0,16
	ЗМП (1 год) + ТО	к	0,55	0,66	0,11
		з	0,52	0,59	0,07
	ЗМП (3 год) + ТО	к	0,53	0,66	0,13
		з	0,50	0,63	0,13
	ТО + ЗМП (1 год)	к	0,55	0,66	0,11
		з	0,54	0,66	0,12
	ТО + ЗМП (3 год)	к	0,55	0,68	0,13
		з	0,54	0,67	0,13

* E_{20} – значення потенціалу через 20 хв контакту з агресивним середовищем.

Термообробка сплаву $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ після експозиції у ЗМП суттєво знижує струми корозії за дещо вищих значень $E_{кор}$. У випадку $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ ТО при 473 К (1 год) після експозиції у ЗМП збільшує струми корозії \approx в 3 рази (рис. 1). Дія ЗМП упродовж 3 год після ТО особливо активізує зовнішню (з) поверхню стрічки сплаву.

Наведені на рис. 1 вольтамперограми ілюструють динаміку поверхневих процесів залежно від умов модифікації. Стадія окиснення феруму $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, що відбувається в межах $E=(-0,6 \div -0,8)$ В, гальмується ЗМП. Однак реакція $Fe^0 \rightarrow Fe^{2+}$ при $E=(-0,8 \div -0,9)$ В активізується, тобто інтенсифікується виділення іонів Fe^{2+} .

За допомогою енергодисперсійного мікроаналізу визначено елементний склад АМС до і після зовнішніх навантажень (табл. 3). Наведені результати є середніми з 5 вимірів у різних точках поверхні. Відхилення окремих вимірів дозволяють усереднення з похибкою $\Delta g = \pm 0,05$ ат. %.

ЗМП у АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0}$ викликає значний вихід на поверхню феруму та бору у сполуці Fe_3B [13], а Мо мігрує з об'єму до поверхні й утворює оксиди [14]. У поверхневих шарах сплаву $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$, відпаленого 1 год при 473 К та підданого після ТО тригодинному намагніченню, простежується зменшення вмісту Fe та підвищення на (0,2–0,3) ат. % Cu. Вміст Nb і В на модифікованій ЗМП поверхні збільшується, що ущільнює захисні шари порівняно з оксидами феруму. Можливе також утворення сполуки NbB [15].

Таблиця 2

Електрохімічні параметри окиснення АМС у 0,5 М водному розчині NaCl (1, 5, 10 цикли сканування потенціалу)

Цикл	Поверхня	Обробка					
		Вихідний		3 год ЗМП + 473 К		473 К + 3 год ЗМП	
		$-E_{кор}$, В	$i_{кор} \cdot 10^5$, А/см ²	$-E_{кор}$, В	$i_{кор} \cdot 10^5$, А/см ²	$-E_{кор}$, В	$i_{кор} \cdot 10^5$, А/см ²
$Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$							
1	к	0,84	1,76	0,96	1,15	0,96	4,87
	з	0,82	0,91	0,97	0,53	0,84	2,30
5	к	0,86	0,81	0,94	2,23	0,91	3,10
	з	0,73	0,23	0,97	1,20	0,93	2,40
10	к	0,84	0,77	0,93	2,21	0,90	2,75
	з	0,87	0,94	0,94	0,69	0,88	4,00
$Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$							
1	к	0,93	2,63	0,80	5,06	0,83	3,94
	з	0,85	2,25	0,61	5,56	0,51	7,00
5	к	0,92	1,04	0,80	4,69	0,84	3,95
	з	0,94	0,38	0,61	5,19	0,59	7,20
10	к	0,92	1,25	0,78	5,80	0,85	4,26
	з	0,96	1,15	0,63	5,25	0,64	7,06

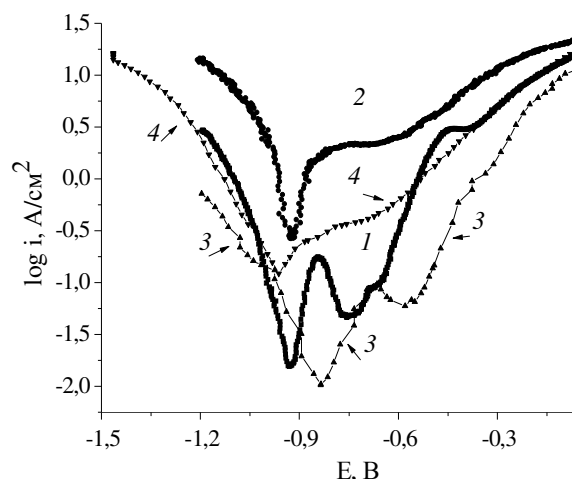


Рис. 1. Вольтамперограми (1-й цикл) контактної поверхні електрода $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0}$ у 0,5 М водному розчині NaCl вихідного АМС (1) та після модифікації: 3 год ЗМП (2), 3 год ЗМП + 1 год 473 К (3) та 1 год 473 К + 3 год ЗМП (4)

Таблиця 3

Елементний склад вихідних АМС і після дії ЗМП (3 год) та ТО (1 год $T=473$ К)

Сплав	$Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0}$					$Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$				
	Fe	Ni	Mo	Si	B	Fe	Cu	Nb	Si	B
Вихідний	78,50	1,00	0,50	14,0	6,00	73,10	1,00	3,00	15,5	7,40
ЗМП	81,42	0,63	1,07	5,18	11,70	74,63	1,20	3,10	10,1	11,00
ТО + ЗМП	80,97	0,93	1,15	5,22	11,73	68,37	1,26	5,03	12,3	13,02

Отже, комбінована дія ЗМП (тригодинна експозиція) та термообробки (1 год $T = 473$ К) на аморфний сплав $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ стабілізують поверхню сплаву і підвищує його корозійну тривкість у 0,5 М водному розчині NaCl. Це пов'язано зі збільшенням вмісту Nb і В на модифікованій ЗМП поверхні, що ушільнює захисні шари порівняно з оксидами феруму. У випадку АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0}$ простежується незначна активація поверхні і, відповідно, зниження тривкості до розчинення у 0,5 М розчині NaCl.

1. *McHenry M. E., Willard M. A., Laughlin D. E.* Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets // *Prog. Mat. Sci.* 1999. Vol. 44. P. 291–443.
2. *Okazaki Y., Ueno K.* Magnetic shielding by soft magnetic materials in alternating magnetic field // *J. Magn. Magn. Mater.* 1992. Vol. 112. Iss. 1–3. P. 192.
3. *Gu Yue, Chao Yue-Sheng, Zhang Yan-Hui.* Soft magnetic properties of amorphous $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{34}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ alloy treated by pulsed magnetic field and annealing // *Chin. Phys. B.* 2012. Vol. 21. N 12. P. 127805-1-127805-4.
4. *Ковбуз М., Беднарська Л., Герцик О., Котур Б.* Вплив змінного магнітного поля на структуру та електрохімічні характеристики анодного розчинення аморфних кобальтових сплавів // *Праці НТШ. Хемія і біохемія.* 2003. Т. X. С. 186.
5. *Seo M., Chiba M.* Nano-mechano-electrochemistry of passive metal surfaces // *Electrochimica Acta.* 2001. Vol. 47. Iss. 1–2. P. 319–325.
6. *Гойхенберг Ю. Н., Роцин В. Е., Ильин С. И.* Структура и магнитные свойства аморфных сплавов в зависимости от степени кристаллизации // *Вестник ЮУрГУ.* 2011. № 14. С. 24–28.
7. *Шпак А. П., Куницкий Ю. А., Самойленко З. А.* Самоорганизация структуры в материалах различной природы. К.: Академперіодика, 2002. 167 с.
8. *Бойко Ю. И., Клиничук Ю. И., Куц В. М., Чижикова И. Т.* Активирование процесса спекания ферромагнитных кристаллических частиц переменным магнитным полем // *Порошковая металлургия.* 1989. № 12. С. 14–18.
9. *Белащенко Д. К.* Топологические аспекты структуры аморфных веществ // *Аморфные (стеклообразные) металлические материалы.* 1992. С. 42–47.
10. *Sheng Guo, Yong Liu.* Estimation of critical cooling rates for formation of amorphous alloys from critical sizes // *J. Non-Cryst. Sol.* 2012. Vol. 358. P. 2753–2758.
11. *Rosalbino F., Macciò D., Saccone A.* Fe–Mo–R (R = rare earth metal) crystalline alloys as a cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline solution // *Int. J. Hydrogen Energ.* 2011. Vol. 36. N 3. P. 1965–1973.
12. *Герцик О. М., Ковбуз М. О., Бойчишин Л. М., Борисюк А. К., Кулик Ю. О., Котур Б. Я.* Влияние обработки в магнитном поле на коррозионную стойкость аморфных сплавов на основе железа и кобальта // *Металлофиз. новейшие технол.* 2012. Т. 34. № 5. С. 643–650.
13. *Власова Е. Н., Дьяконова Н. Б., Лясоцкий И. В., Молотилев Б. В., Дьяконов Д. Л.* Исследование тонкой структуры аморфных сплавов системы FeSiB на начальных стадиях кристаллизации // *ФММ.* 1998. Т. 85. № 4. С. 129–136.
14. *Hertsyk O. M., Kovbuz M. O., Pereverzeva T. H., Borisyuk A. K., Boichyshyn L. M.* Influence of heat treatment and variable magnetic fields on the chemical resistance of amorphous alloys based on iron // *Mat. Sci.* 2014. V. 50. Is. 3. P. 454–460.
15. *Лякишев Н. П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.

**INFLUENCE OF HEAT TREATMENT AND ALTERNATING MAGNETIC FIELD
ON PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS
OF THE AMORPHOUS ALLOYS BASED ON Fe**

T. Pereverzeva¹, M. Kovbuz¹, O. Hertsyk¹, S. Shurko¹, N. Senkiv²

*¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: djunjer1@gmail.com;*

*²Lviv's medical institute,
V. Polishuka Str., 76, 79000 Lviv, Ukraine*

It was investigated by electrochemical methods (chronopotentiometry, voltammetry) and energydispersion microanalysis influence of turns heat treatment and holding in the alternating magnetic field on the chemical resistance of alloyed by Ni, Cu, Mo, Nb amorphous alloys based on Fe in 0.5 M aqueous solution of NaCl. It was determined importance of sequence investigated external influences: previous keeping amorphous alloy in the alternating magnetic field and after – heating at T=473 K and conversely. Increasing firmness to dissolution in 0.5 M aqueous solution of NaCl most significant after three hours in alternating magnetic field and one hour heating at T=473 K. Alternating magnetic field in amorphous alloy Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}B_{6.0}Si_{14.0} causes large outcome on the surface ferrum and boron in the form of compound Fe₃B and also migration to the surface molybdenum. One hour annealed at T=473 K and three hours kept in alternating magnetic field after heat treatment amorphous alloy Fe_{73.1}Cu_{1.0}Nb_{3.0}Si_{15.5}B_{7.4} surface layers run low with ferrum and enriched with (0.2–0.3) at. % of cooper. Niobium and boron content increases on surface modified by alternating magnetic field, this causes consolidation of the protective layers compare to ferrum oxides.

Key words: amorphous alloy, alternating magnetic field, heat treatment, oxide layers.

Стаття надійшла до редколегії 27.10.2016

Прийнята до друку 04.01.2017