СПОСІБ ЗМІНИ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБ'ЄМНИХ АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ Fe

О. М. Герцик¹, Т. Г. Гула¹, М. О. Ковбуз¹, Н. Л. Пандяк²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,

²Національний лісотехнічний університет України, Львів

(Отримано 28 листопада 2018 р.; в остаточному вигляді — 16 квітня 2019 р.)

У статті досліджено зміну властивостей об'ємного аморфного металевих сплаву на основі феруму $(\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6)_{69}-(\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1)_7-\text{Al}_2-(\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2)_{22}$ під впливом змінного магнітного поля (ЗМП). Після витримання у ЗМП простежується деяка зміна елементного складу зразків. Аналіз електрохімічних характеристик зразків сплаву в умовах циклічного сканування потенціалу електрода вказує на вищу тривкість досліджуваного зразка в розчині хлоридної кислоти. Найнижча корозійна тривкість — у водному розчині NaOH. Модифіковані змінним магнітним полем зразки сплаву $(\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6)_{69}-(\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1)_7-\text{Al}_2-(\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2)_{22}$ мають підвищену корозійну тривкість у 0.5 М водному розчині NaCl і HCl. Також після перебування зразка у ЗМП його електроопір знижується.

Ключові слова: об'ємні аморфні сплави, змінне магнітне поле, електрохімічні властивості, агресивні середовища, електроопір.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.23.2604>

PACS number(s): 61.43.Dq, 75.50.Bb, 07.85.Tt, 07.85.Jy, 82.80.Fk, 82.45.Fk, 82.45.Bb, 81.40.Rs

ВСТУП

Використання аморфних металевих сплавів (АМС) на основі феруму в електротехніці як магнетосенсорів, в електромагнітних пристроях точних вимірів, системах захисту і т.п. передбачає їх перебування в експлуатаційних умовах впливу магнітних полів. Сплавам цієї групи, як і іншим аморфним феромагнетикам, характерна нестабільність магнітних, механічних, корозійних властивостей, зумовлена протіканням зворотних і незворотних процесів структурної релаксації [1, 2]. Для таких матеріалів характерний магнетизм, що мігрує, чутливий до оточення, що регулюється електронною структурою. У цьому випадку *3d*-електронні орбіталі, які відповідають за магнетизм, можуть перекриватися з провідними. Магнітні властивості сплавів, що містять перехідні метали, досить легко піддаються впливові інших магнітних і немагнітних додатків. Отже, складним легуванням аморфних сплавів на основі Fe, а також впливом змінного магнітного поля (ЗМП) можна досягнути стабільності їхніх фізико-хімічних властивостей або цілеспрямовано їх змінювати.

Дія змінного магнітного поля може супроводжуватися скін-ефектом, який полягає в тому, що струми, індуковані внаслідок намагнічування, курсуватимуть у поверхневих шарах аморфного сплаву [3, 4]. Це явище узгоджується із впливом на електрохімічну поведінку, що визначається станом приповерхневого шару матеріалу [5–10].

руму $(\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6)_{69}-(\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1)_7-\text{Al}_2-(\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2)_{22}$ у формі стержня, виготовленого у кварцовому тиглі на повітрі. Аморфні зразки для дослідження передані з Інституту металофізики НАН України, м. Київ. З метою модифікації зразки аморфного сплаву витримували у ЗМП (430 мТл, 50 Гц), яке створювали у спеціально сконструйованому пристрої. Тривалість експозиції зразків у ЗМП дорівнювала 0.5; 1.0; 3.0 год.

Корозійну тривкість зразків АМС у 0.5 М водному розчині натрій хлориду, натрій гідроксиду та хлоридної кислоти оцінювали методом циклічної вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі з автоматичною розгорткою в часі заданого потенціалу (20 мВ/с) поверхні зразка з використанням Jaisssle Potentiostat-Halvanostat IPM 88 PC-R. Вимірювали за трьохелектродною схемою: робочий електрод — пластинка АМС ($S = 0.15 \text{ cm}^2$), хлорсрібний електрод порівняння та допоміжний електрод — платинова пластинка. Мікроскопічні дослідження поверхні АМС проводили на сканувальному (растровому) електронному мікроскопі JSM-6480 фірми JEOL. Визначали елементний склад за допомогою енергодисперсійного спектрометра Oxford INCAEnergy 51-ADD0098, який є приставкою до електронного мікроскопа Jeol 7000F. Для рентгеноструктурного аналізу АМС використовували дифрактометр DRON-3M (Cu-K-випромінювання). Визначали електроопір вихідних та модифікованих зразків за “чотирьохзондовою схемою”.

II. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

I. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У цій роботі ми досліджували зміну властивостей об'ємного аморфного металевих сплаву на основі фе-

Дифрактометричні дослідження зразків сплаву $(\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6)_{69}-(\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1)_7-\text{Al}_2-(\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2)_{22}$ різної форми (рис. 1) показали, що рівень структурної

впорядкованості об'ємного зразка вищий, ніж стрічкових аналогів. Повільніша швидкість гартування викликає часткову нанокристалізацію об'ємного зразка. На фоні аморфного гало з'являються піки за кутів $2\theta = 85^\circ; 105^\circ$ (рис. 1, крива 2), які відповідають появі нанокристалічного α -Fe [11, 12].

Рис. 1. Дифрактограми стрічкового (1) та об'ємного (2) зразків $(\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6)_{69}-(\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1)_7-\text{Al}_2-(\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2)_{22}$.

Мікрофотографія поверхні об'ємного зразка (рис. 2) показує, що вона вкрита розвинутими поверхневими шарами, які утворилися під час синтезу і визначають, зокрема, його корозійну тривкість у досліджуваних розчинах. На поверхні можна виділити кілька фаз, що відрізняються елементним складом і визначають основні властивості зразка сплаву (табл. 1).

Рис. 2. Мікрофотографія поверхні зразка $(\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6)_{69}-(\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1)_7-\text{Al}_2-(\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2)_{22}$.

Фаза	Елемент								
	Fe	Co	Cr	V	Mo	Al	Ni	P	Si
Вихідний зразок									
Темна	66.94	7.82	2.52	0.63	3.44	1.01	9.28	6.30	2.06
Сіра	37.55	8.19	5.14	2.05	17.9	0.94	5.47	21.2	1.44
Світла	32.95	6.92	6.26	2.80	27.9	0.61	10.9	4.30	7.23
Зразок. витриманий у змінному магнітному полі 3 год									
Темна	70.67	8.55	2.13	0.52	5.65	1.00	5.43	6.12	1.87

Таблиця 1. Вміст хімічних елементів на поверхні об'ємного аморфного зразка $(\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6)_{69}-(\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1)_7-\text{Al}_2-(\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2)_{22}$, $\Delta g = \pm 0.05$ ат. %.

(а)

(б)

Рис. 3. Зміна потенціалів (а) та густин струмів (б) корозії сплаву в 0.5 М розчині NaCl (1), NaOH (2) та HCl (3).

Суттєва різниця між усередненим елементним складом вихідної шихти та поверхнею готового зразка аморфного сплаву пов'язана з різною енергією активації дифузії атомів від і до поверхні в процесі гартування розплаву, а також енергією взаємодії між атомами елементів. Після витримання у змінному магнітному полі простежується деяка зміна елементного складу зразка, що, очевидно, відобразиться на його фізико-хімічних характеристиках [13–15].

Аналіз електрохімічних характеристик (потенціал корозії ($E_{\text{кор}}$) та струм корозії ($i_{\text{кор}}$)) зразків сплаву $(\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6)_{69}-(\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1)_7-\text{Al}_2-(\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2)_{22}$ в умовах циклічного сканування потенціалу електрода, тобто при додатковому навантаженні (рис. 3), вказує на вищу тривкість досліджуваного зразка в розчи-

ні хлоридної кислоти, що відображається додатнішими значеннями потенціалів корозії та нижчими значеннями струмів корозії. Найнижча корозійна тривкість — у водному розчині NaOH. Під час багаторазової циклічної поляризації об'ємних зразків в агресивних середовищах відбувається і пасивація поверхні, і руйнування поверхневих захисних шарів, що зумовлено протіканням великої кількості окисно-відновних процесів компонентів сплаву, які з агресивним середовищем мають різні фізико-хімічні характеристики (табл. 2).

Найактивніше такі процеси відбуваються, очевидно, у лужному середовищі, у якому простежуються найвищі значення струмів корозії.

Назва елемента	Металічний радіус атома, нм	Умовний радіус йона, нм	Енергія йонізації, $E \rightarrow E^+$, еВ	Стандартний електродний потенціал E_{298}^0 , В
Fe	0.126	0.067	7.89	–0.44
Ni	0.124	0.074	7.64	–0.25
Co	0.125	0.078	7.87	–0.27
Mo	0.139	0.065	7.10	–0.20
Cr	0.127	0.035	6.77	–0.74
V	0.134	0.040	6.74	–0.26
Al	0.143	0.057	5.99	–1.66

Таблиця 2. Фізико-хімічні характеристики елементів, які входять до складу сплаву $(\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6)_{69}-(\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1)_7-\text{Al}_2-(\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2)_{22}$ [16].

Аналіз електрохімічних характеристик модифікованих зразків сплаву $(\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6)_{69}-(\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1)_7-\text{Al}_2-(\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2)_{22}$, отриманих методом циклічної во-

льтамперометрії у 0.5 М водному розчині NaCl (рис. 4), підтвердив підвищення корозійної тривкості зразків, модифікованих змінним магнітним полем.

Рис. 4. Вольтамперограми сплаву $(\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6)_{69}-(\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1)_7-\text{Al}_2-(\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2)_{22}$ (а) та після 3 год (б) експозиції у ЗМП, у 0.5 М водному розчині NaCl (1–10 — номер циклу).

Рис. 5. Зміна потенціалів (а, в) та густин струмів (б, г) корозії сплаву $(\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6)_{69}-(\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1)_7-\text{Al}_2-(\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2)_{22}$ у 0.5 М водних розчинах HCl (а, б) та NaOH (в, г).

Прецизійна оцінка властивостей зразків методом циклічної вольтамперометрії (рис. 5), практично, підтвердила зроблений попередньо висновок. Тобто в середовищі 0.5 М HCl корозійна тривкість дещо зростає, а в лужному – знижується.

Отже, добираючи тривалість модифікації у змінному магнітному полі, можна змінювати електрохімічні параметри сплаву $(\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6)_{69}-(\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1)_7-\text{Al}_2-(\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2)_{22}$, розширюючи можливість практичного використання цього матеріалу.

Досліджуваний аморфний сплав є багатокомпонентною системою, опір якої можна розглядати як суму складників [17]:

$$\rho(T) = \rho_{\text{зал.}} + \rho_{\text{фон.}}(T) + \rho_{\text{маг.}}(T),$$

де $\rho_{\text{зал.}}$ – залишковий опір, зумовлений розсіюванням електронів на домішках і дефектах кристалічної структури за $T = 0$ К; $\rho_{\text{фон.}}(T)$ – фоновий складник $\rho(T)$, що враховує розсіювання провідних електронів на доменах, і $\rho_{\text{маг.}}(T)$ – магнітний складник, пов'язаний з магнітними неоднорідностями. Отже, величина внеску складників визначає величину питомого опору зразків. Зразки об'ємних аморфних сплавів є частково нанокристалізованими, тому, крім характерного для феромагнетиків магнітного розсіювання електронів, додається ще й фонове розсіювання коливаннями ґратки нанокристалів.

Змінні магнітні поля сприяють дифузії атомів різних елементів за об'ємом, що визначатиме, очевидно, не тільки електрохімічні параметри аморфних сплавів, але й інші фізико-хімічні властивості, зокрема, електроопір багатокомпонентного зразка (табл. 3).

Модифікація ЗМП, год	ρ , мкОм·см
—	3.88
0.5	1.64
1.0	1.35
3.0	0.65

Таблиця 3. Значення електроопорів модифікованих зразків об'ємного сплаву $(\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6)_{69}-(\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1)_7-\text{Al}_2-(\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2)_{22}$, $\Delta\rho = \pm 0.04$ мкОм·см.

Під дією ЗМП електроопір зразків АМС досліджуваного складу суттєво знижується зі збільшенням тривалості експозиції в полі. Таке явище необхідно враховувати під час експлуатації таких матеріалів.

III. ВИСНОВКИ

Результати електрохімічних досліджень, отримані методами потенціометрії та циклічної вольтамперометрії свідчать про вищу корозійну тривкість зразка складу $(\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6)_{69}-(\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1)_7$

–Al₂–(P₉C₆B₅Si₂)₂₂ у середовищі 0.5 М водного розчину HCl. Попередня експозиція у змінному магнітному полі підвищує його корозійну тривкість у середовищі 0.5 М водних розчинів NaCl і HCl та знижує

у середовищі 0.5 М водному розчині NaOH. Після перебування зразка в ЗМП електроопір знижується у 2–6 разів, очевидно, внаслідок зміни фазового складу поверхні.

- [1] Ю. Н. Гойхенберг, В. Е. Роцин, С. И. Ильин, Вестн. ЮУрГУ, **14**, 24 (2011).
- [2] А. М. Зборщик, Конспект лекций по дисциплине “Новые материалы в металлургии” (ГВУЗ “ДонНТУ”, Донецк, 2008).
- [3] R. Boll, H. Warlimont, IEEE Trans. Magn. **17**, 3053 (1981).
- [4] Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхин, В. Ю. Пирайнен, Специальные материалы в машиностроении (Химиздат, Санкт-Петербург, 2004).
- [5] О. М. Hertsyk, М. О. Kovbuz, Т. Г. Pereverzeva, L. M. Boichyshyn, В. Ya. Kotur, Russ. J. Appl. Chem. **86**, 802 (2013); <https://doi.org/10.1134/S1070427213060025>.
- [6] О. М. Hertsyk *et al.*, Metallofiz. Nov. Tekhnol. **38**, 889 (2016); <https://doi.org/10.15407/mfint.38.07.0889>.
- [7] G. S. Mogilny, B. D. Shanina, V. V. Maslov, V. K. Nosenko, A. D. Shevchenko, V. G. Gavriljuk, J. Non-Cryst. Sol. **357**, 3237 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.05.015>.
- [8] G. Yue, Ch. Yue-Sheng, Zh. Yan-Hui, Chin. Phys. B **21**, 127805 (2012); <https://doi.org/10.1088/1674-1056/21/12/127805>.
- [9] D. T. H. Gam *et al.*, J. Korean Phys. Soc. **52**, 1423 (2008); <https://doi.org/10.3938/jkps.52.1423>.
- [10] Н. И. Носкова, В. В. Шулика, А. Г. Лаврентьев, А. П. Потапов, Г. С. Корзунин, Журн. техн. физ. **75**, 61 (2005).
- [11] A. Chrobak *et al.*, J. Non-Cryst. Solids. **357**, 4 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.10.009>.
- [12] K. Pękała, P. Jaśkiewicz, D. Oleszak, R. Trykozko, Appl. Phys. A **55**, 148 (1992); <https://doi.org/10.1007/BF00334214>.
- [13] О. М. Герцик, Т. Г. Переверзева, М. О. Ковбuz, Л. М. Бойчишин, Хім. фіз. технол. поверхні **5**, 109 (2014); <https://doi.org/10.15407/hftp05.01>.
- [14] О. М. Hertsyk, М. О. Kovbuz, Т. Н. Pereverzeva, А. К. Borysyuk, L. M. Boichyshyn, Mat. Sci. **50**, 454 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11003-014-9742-3>
- [15] Т. Переверзева, О. Герцик М. Ковбuz, С. Шурко, Н. Сеньків, Вісн. Львів. ун-ту, серія хім. **58**, 515 (2017).
- [16] Н. С. Ахметов, Общая и неорганическая химия, 3-е изд. (Высшая школа, Москва, 2001).
- [17] О. М. Hertsyk *et al.*, Metallofiz. Nov. Tekhnol. **39**, 1023 (2017); <https://doi.org/10.15407/mfint.39.08.1023>.

A METHOD OF CHANGING PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF BULK AMORPHOUS Fe-BASED ALLOYS

O. M. Hertsyk¹, T. H. Hula¹, M. O. Kovbuz¹, N. L. Pandiak²

¹Ivan Franko National University of Lviv,

²Ukrainian National Forestry University

This paper investigates the changes in the properties of a bulk amorphous metallic alloy based on the ferrum (Fe₅₅Ni₈Co₆)₆₉-(Mo₄Cr₂V₁)₇-Al₂-(P₉C₆B₅Si₂)₂₂ under the influence of an alternating magnetic field (AMF). The level of the structural ordering of the bulk samples is higher than that of their tape counterparts. A slower cooling rate causes a partial nanocrystallization. The surface of such bulk samples is covered by surface layers, which were formed during the synthesis. These layers determine the corrosion resistance of amorphous alloys in the investigated solutions. After holding the samples in the AMF, some alteration of their elemental composition can be observed. An analysis of the electrochemical characteristics of the alloy samples under the conditions of cyclic scanning of the electrode potential indicates a higher corrosion resistance of the tested samples in a solution of hydrochloric acid. The lowest corrosion resistance was in the aqueous NaOH solution. During multiple cyclic polarization of bulk samples in aggressive media, a passivation of the surface occurs, and the destruction of the surface protective layers. The samples of the alloy (Fe₅₅Ni₈Co₆)₆₉-(Mo₄Cr₂V₁)₇-Al₂-(P₉C₆B₅Si₂)₂₂ modified by an alternating magnetic field have increased corrosion resistance in a 0.5 M aqueous solution of NaCl and HCl. By choosing the duration of the modification in the alternating magnetic field, it is possible to change the electrochemical parameters of the alloy (Fe₅₅Ni₈Co₆)₆₉-(Mo₄Cr₂V₁)₇-Al₂-(P₉C₆B₅Si₂)₂₂. An alternating magnetic field contributes to the diffusion of atoms in the bulk, which will determine not only the electrochemical parameters of amorphous alloys, but also other physical and chemical properties of a multicomponent sample. Under the influence of AMF, the electrical resistance of the amorphous samples is significantly reduced with increasing exposure to the magnetic field.