

PACS numbers: 75.50.Bb, 75.50.Kj, 81.65.Kn, 81.65.Mq, 82.45.Bb, 82.45.Fk, 82.80.Fk

Дія змінного магнетного поля на формування поверхневих захисних шарів Fe–Si–В-електродів у агресивних водних розчинах

О. М. Герцик, Т. Г. Переверзева, М. О. Ковбуз, Л. М. Бойчишин,
В. К. Носенко*, О. Ю. Руденко*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6,
79005 Львів, Україна*

**Інститут металлофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ, Україна*

Експериментально визначено залежність тривкості захисних шарів поверхні Fe–Si–В-електродів від 0,5–3,0-годинної попередньої експозиції у змінному магнетному полі частотою у 50 Гц і напруженістю у 470 мТл. Оцінка стійкості поверхні електродів проводилася хронопотенціометрично і вольт-амперометрично у 0,5 М-водних розчинах NaCl, HCl і NaOH. Виявлено, що у всіх трьох агресивних розчинах електрохімічна стійкість поверхні змінюється нелінійно залежно від тривалості попередньої дії змінного магнетного поля.

Ключові слова: аморфні стопи, змінне магнетне поле, агресивне середовище, хронопотенціометрія, вольт-амперометрія, оксидно-гідроксидні шари.

Експериментально встановлена залежність стійкості захисних шарів

Corresponding author: Tetyana Georgiyivna Pereverzeva
E-mail: djunjer1@gmail.com

*Ivan Franko National University of Lviv,
6 Kyryla i Mefodiya Ave., 79005 Lviv, Ukraine
*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03680 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: O. M. Hertsyk, T. G. Pereverzeva, M. O. Kovbuz, L. M. Boichyshyn, V. K. Nosenko, and O. Yu. Rudenko, Effect of Alternating Magnetic Field on Formation of Surface Protective Layers on Fe–Si–B-Electrodes in Aggressive Aqueous Solutions, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 7: 889–902 (2016) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.38.07.0889.

поверхности Fe–Si–B-электродов от 0,5–3,0-часовой предварительной экспозиции в переменном магнитном поле частотой 50 Гц и напряжённостью 470 мТл. Оценка стойкости поверхности электродов проводилась хронопотенциометрически и вольт-амперометрически в 0,5 М-водных растворах NaCl, HCl и NaOH. Установлено, что во всех трёх агрессивных растворах электрохимическая стойкость поверхности изменяется нелинейно в зависимости от продолжительности предварительного действия переменного магнитного поля.

Ключевые слова: аморфные сплавы, переменное магнитное поле, агрессивная среда, хронопотенциометрия, вольт-амперометрия, оксидно-гидроксидные слои.

The dependence of the Fe–Si–B-electrodes' protective surface layer resistance on the 0.5–3.0 hour pre-exposition in an alternating magnetic field with frequency of 50 Hz and intensity of 470 mT is experimentally determined. Estimation of the electrode surface stability in 0.5 M aqueous solutions of NaCl, HCl, and NaOH is carried out by means of the chronopotentiometry and voltammetry methods. As found, the electrochemical surface resistance in all aggressive solutions varies nonlinearly depending on the duration of pre-exposition in an alternating magnetic field. Practically, contact surface of the electrode is activated after one hour holding in an alternating magnetic field, and external surface—after two hours. Results of the electrochemical investigations show a decreasing of the surfaces activity after 3 hours exposition in an alternating magnetic field because of compaction of surface oxide–hydroxide layers.

Key words: amorphous alloys, alternating magnetic field, aggressive environment, chronopotentiometry, voltammetry, oxide–hydroxide layers.

(Отримано 25 травня 2016 р. — остаточн. варіант — 8 червня 2016 р.)

1. ВСТУП

Процесам, які відбуваються в аморфних стопах внаслідок нагріву, присвячено низку досліджень. Відомо, що швидкість і механізм дифузії прямо залежать від впливу температури, який в свою чергу зумовлює рекристалізацію, старіння, гомогенізацію, а також фазові переходи у твердих тілах, зокрема аморфних стопах. Всі ці чинники безпосередньо пов'язані з фізико-хімічними властивостями і аморфних металевих стопів (АМС) [1–3].

Однак дифузійні процеси в металевих матеріалах відбуваються також під дією магнетних полів [4]. Сучасне машинобудування активно використовує АМС на основі феромагнетиків, які є особливо чутливими до дії магнетних полів, здатних змінювати їх фізико-хімічні характеристики. Авторами [5] виявлено, що дифузійні процеси в пара- і навіть діаманетних матеріалах чутливі до наявності магнетних та електромагнетних полів. Особливо за наявності

додаткових зовнішніх квазістатичних та пружних деформацій.

Характер впливу зовнішнього змінного магнетного поля (ЗМП) на дифузійні процеси в стопах визначається магнетними властивостями матриці, особливо у феромагнетних матеріялах. Окрім цього, відношення між потоками речовини в об'ємі і по межах зерен залежить від глибини, на якій воно визначається.

Експериментально визначено пришвидшувальний вплив змінного магнетного поля на контрольоване дифузією спікання феромагнетних часточок [6] в порівнянні зі швидкістю цього процесу, зумовленою ізотермічним відпалом. Однак механізм пришвидшення не був визначений.

Теоретичне дослідження дії ЗМП на розділені пари металів привело до висновку, що експозиція в магнетному полі сприяє гомогенізації двокомпонентних матеріялів [7]. Кінцева стадія гомогенізації описується експоненційною залежністю ширини піка гомогенної фази.

Безпосередня взаємодія рухомих доменних меж з атомами різних компонентів стопу дає внесок у процес масопереносу. Швидкість руху доменної межі, залежної від частоти зовнішнього ЗМП, в'язкості середовища, його магнетних властивостей, енергії взаємодії різних атомів компонентів стопу. При однаковій температурі та амплітуді ЗМП швидкість переміщення доменних меж залежить від частоти змінного магнетного поля. Так при малих частотах швидкість і шлях переміщення доменної межі менші, ніж при великих частотах. У випадку невисокої швидкості дифузії атомів легувальних елементів домени можуть захоплювати їх. Атоми внаслідок цього потрапляють у потенціяльну яму і переміщуються разом з межами доменів. При малих швидкостях дрейфу доменів атоми можуть виходити з потенціяльної ями і дифундувати самостійно.

Слабке ЗМП суттєво впливає не тільки на дифузію, але й на формування фаз в металевих стопах [8]. Таким чином ЗМП чинить сильний вплив на дифузійні процеси у твердих металевих матеріялах, зумовлює в них гомогенізацію фаз, зміну компонентного складу доменів. Ці характеристики безпосередньо пов'язані з хемічною активністю поверхні металевих матеріялів; тому ми в якості основного інструментального способу тестування впливу ЗМП вибрали електрохемічні методики: хронопотенціометрію та вольт-амперометрію аморфного металевого стрічкового стопу Fe-Si-B у агресивних середовищах з різною окиснювальною дією.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Вихідні зразки стрічки аморфного металевого стопу $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ одержували методом надшвидкого гартування (10^6 K/c) розтопу на

обертвому мідному барабані у вигляді стрічки шириною $\cong 20$ мм і товщиною біля 35 мкм. Для одержаних таким способом аморфних металевих стрічок розрізняють контактний (к), який контактує безпосередньо з охолоджуючим елементом, та зовнішній (з) боки, які відрізняються фізико-хімічними властивостями, елементним складом та структурним рівнем. Стопи були виготовлені і передані для дослідження співробітниками Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України (м. Київ).

Модифікацію аморфних металевих стопів проводили в ЗМП частотою у 50 Гц та напруженістю у 470 мТл, яке створювалось у спеціально сконструйованому пристрої. Тривалість експозиції зразків у ЗМП складала 0,5–3,0 год.

Реєстрацію самочинної зміни величини потенціалу електроду в агресивних середовищах 0,5 М водних розчинів NaCl, NaOH, HCl в залежності від тривалості попередньої експозиції в змінному магнетному полі за відсутності зовнішньої напруги проводили за допомогою потенціостату ПИ-50-1. Для контролю за швидкістю встановлення вільного потенціалу (E) використовували гальванічний елемент, де електродом порівняння був срібнохлоридний електрод ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,222$ В), а робочим електродом — платівка стопу. Стаціонарний потенціал поверхні встановлювався впродовж приблизно 20 хв. Початкову швидкість (до 60 с) визначали із залежності зміни потенціалу від часу.

Вольт-амперометричний контроль реакційної активності поверхні АМС-електроду проводили також в потенціодинамічному режимі з циклічним скануванням потенціалу в межах $-1,5$ – $-1,0$ В і в тих самих агресивних середовищах, що і при хронопотенціометричних вимірах. Вимірювання проводилися за триелектродною схемою: робочий електрод — платівка АМС ($s = 0,15$ см²), срібнохлоридний електрод порівняння, допоміжний електрод — платинова платівка ($s = 2$ см²). Використовували потенціостат ПИ-50-1.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Хронопотенціометричне дослідження зміни вільного потенціалу АМС-електроду Fe₈₀Si₆B₁₄ у 0,5 М-розчині NaCl проводили після попередньої експозиції у ЗМП впродовж 0,5–3,0 год. (рис. 1, табл. 1). Виявили, що контактний бік стрічки АМС має вищу корозійну тривкість після впливу ЗМП, про що свідчать більші значення вільних потенціалів.

Найбільш суттєве підвищення тривкості поверхні зареєстроване у випадку 3-годинної експозиції у ЗМП. Внаслідок 3-годинної модифікації найшвидше встановлюється стаціонарна величина вільного потенціалу.

Для зовнішнього боку стрічки АМС Fe₈₀Si₆B₁₄ простежувалася подібна залежність, однак менш виражена. Ефективним для обох боків стрічки АМС Fe₈₀Si₆B₁₄ виявився 3-годинний вплив змінного

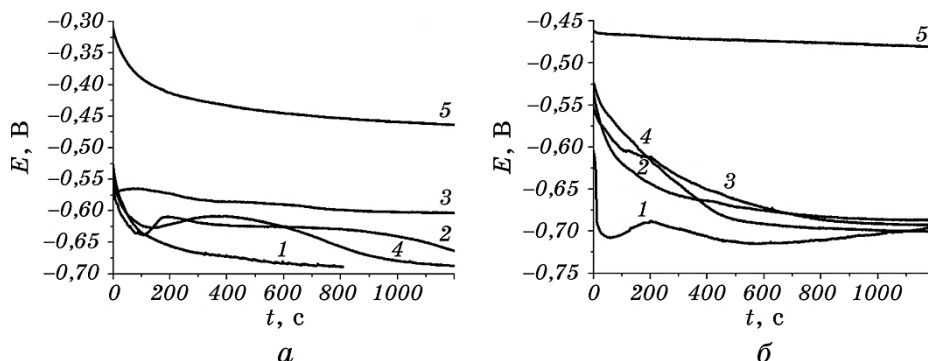


Рис. 1. Кінетика встановлення кінцевого значення вільного потенціалу контактного (а) та зовнішнього (б) боків стрічки АМС Fe₈₀Si₆B₁₄ у 0,5 М-водному розчині NaCl (1) та стрічок, попередньо витриманих у ЗМП впродовж 0,5 год (2), 1 год (3), 2 год (4), 3 год (5).

Fig. 1. Kinetics of setting of finite value of free potential of the contact (a) and external (b) sides of the amorphous metallic alloy (AMA) Fe₈₀Si₆B₁₄ ribbon in 0.5 M aqueous solution of NaCl (1) and ribbons pre-exposed in variable magnetic field during 0.5 h (2), 1 h (3), 2 h (4), 3 h (5).

ТАБЛИЦА 1. Результати хронопотенціометричного дослідження у 0,5 М-водному розчині NaCl контактної та зовнішньої боків стрічок АМС Fe₈₀Si₆B₁₄ за різних часів попередньої витримки у ЗМП.

TABLE 1. Results of the chronopotentiometric investigation in 0.5 M aqueous solution of NaCl of the contact and external sides of the AMA Fe₈₀Si₆B₁₄ ribbons for various times of pre-exposition in variable magnetic field.

Тривалість дії ЗМП, год.	Бік	E ₀ , В	E _к , В	ΔE, В	v ₆₀ ·10 ⁴ , В/с
—	к	-0,52	-0,69	0,16	1,43
	з	-0,60	-0,70	0,10	1,72
0,5	к	-0,54	-0,67	0,12	1,04
	з	-0,53	-0,69	0,15	1,14
1,0	к	-0,54	-0,63	0,09	1,63
	з	-0,50	-0,64	0,14	0,98
2,0	к	-0,46	-0,67	0,15	1,30
	з	-0,49	-0,68	0,19	1,20
3,0	к	-0,31	-0,46	0,15	5,19
	з	-0,46	-0,48	0,02	6,95

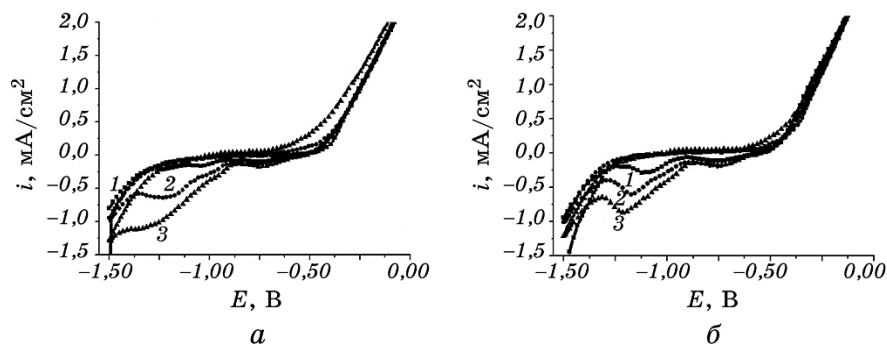


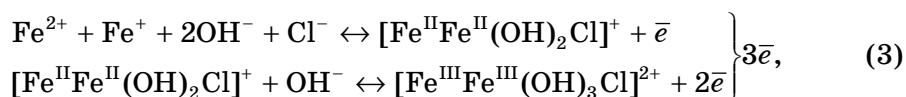
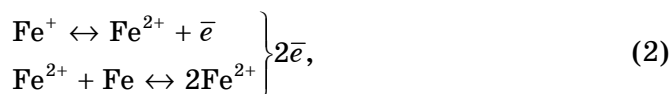
Рис. 2. Циклічні вольт-амперограми контактної сторони стрічок АМС $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ у 0,5 М-водному розчині NaCl після витримання у ЗМП впродовж 0,5 год. (а) та 2,0 год (б). Швидкість сканування потенціалу $20 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$.

Fig. 2. Cyclic volt-ampere characteristics of contact side of AMA $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ ribbons in 0.5 M aqueous solution of NaCl after exposing in variable magnetic field during 0.5 h (a) and 2.0 h (b). Speed of potential scanning is $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

магнетного поля.

Методом циклічної вольт-амперометрії, тобто при багаторазовому (10 циклів) навантаженні зразків скануванням потенціалу (рис. 2), одержано результати, що свідчать про 3-стадійність катодного процесу. Анодні перетворення відбуваються швидше і при скануванні потенціалу $20 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ окремі стадії окиснення не фіксуються.

Форма циклічних вольт-амперограм вихідних зразків і зразків, попередньо підданих дії ЗМП, відрізняється. Із збільшенням тривалості контакту від 1 до 10 циклів з 0,5 М NaCl простежується як активація, так і пасивація поверхні АМС. Десятиразове сканування потенціалу в межах $-1,5-0 \text{ В}$ є достатнім для того, щоб на поверхні електроду у контакті з 0,5 М-розчином NaCl відбувався ряд послідовних реакцій. Кінетичні залежності зміни потенціалів та струмів корозії АМС-електроду (рис. 3) свідчать про періодичну активацію виходу йонів Fe^{n+} у розчин. Очевидно в приелектродному шарі нагромаджується з часом достатня кількість часточок, які каталізують процеси окиснення поверхні АМС:



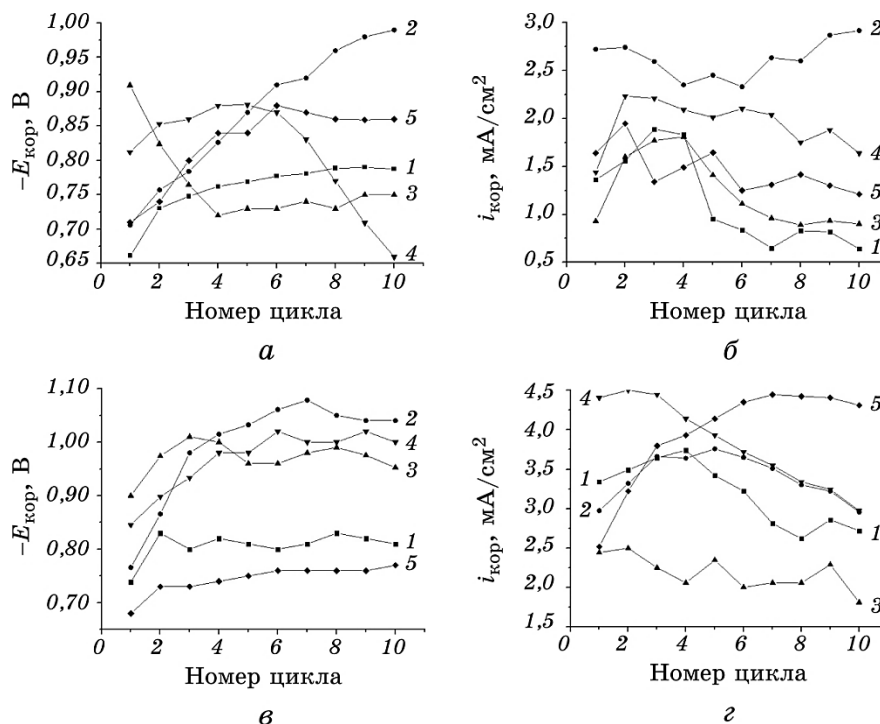
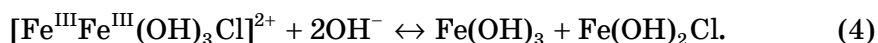


Рис. 3. Зміна потенціалів корозії $E_{кор}$ (а, в) та струмів корозії $i_{кор}$ (б, г) у 0,5 М водному розчині NaCl для контактної (а, б) та зовнішнього (в, г) боків стрічок АМС Fe₈₀Si₆B₁₄: вихідної (1) та підданих впливу ЗМП впродовж 0,5 год. (2), 1 год. (3), 2 год. (4) та 3 год. (5).

Fig. 3. Change of the corrosion potentials $E_{кор}$ (а, в) and corrosion currents $i_{кор}$ (б, г) in 0.5 M aqueous solution of NaCl for the contact (а, б) and external (в, г) sides of the AMA Fe₈₀Si₆B₁₄ ribbons: initial (1) and after exposition in variable magnetic field during 0.5 h (2), 1 h (3), 2 h (4), 3 h (5).



Даний механізм описує утворення йонів Fe⁺ за електрохімічною реакцією (1). Частина цих йонів автокаталітично взаємодіє з поверхнею ступу за реакцією (2) з утворенням йонів Fe²⁺, що викликає приріст струмів. Ця ділянка на рис. 3 (1–5 цикли) відповідає за нагромадження достатньої кількості йонів Fe⁺ на активованій ЗМП поверхні. Вищі значення струмів порівняно з вихідним АМС-електродом зумовлені також взаємодією йонів Fe⁺ і Fe²⁺ у водному розчині в присутності Cl⁻ (реакція (3)). В результаті таких перетворень виникають сполуки Феруму вищого ступеня окиснення, як описано в рівнянні (4). Важкорозчинний гідроксид Fe(III) гальмує йонний обмін на межі АМС-електрод–розчин. Отже, після активно-

го періоду превалює тільки електрохімічна реакція (1).

Нелінійність залежності зміни струмів і потенціалів корозії від тривалості експозиції АМС-електродів у ЗМП та при 10-разовому циклічному навантаженні зовнішнього потенціалу свідчить про залежність реакційності поверхні аморфного стопу, який містить тільки один елемент, Fe, здатний в даних умовах вступати в окиснювально-відновні реакції.

В середовищі 0,5 М NaOH початкові та кінцеві значення вільних потенціалів (E_0 і E_k) за хронопотенціометричними даними зсуваються у анодний бік приблизно на 100–150 мВ (табл. 2), що свідчить про вищу антикорозійну тривкість АМС-електроду у лужному середовищі порівняно з 0,5 М NaCl. Попередня модифікація зразків АМС змінним магнетним полем приводить до підвищення активності поверхні (табл. 2). А зі збільшенням експозиції до 1–2 годин згідно параметрів хронопотенціометрії електрохімічні властивості контактної та зовнішньої поверхонь зближуються. Досягнення кінцевих значень (E_k) вільних потенціалів проходить швидше на зовнішній поверхні стрічки.

Вольт-амперометричне дослідження у лужному розчині зразків АМС Fe₈₀Si₆B₁₄, вихідних та витриманих 3 год. у ЗМП, виявило доволі високу стійкість стрічок з даного стопу до дії ЗМП, про що свідчить зовсім незначна різниця між електрохімічними параметрами модифікованого зразка і зразка, що не зазнав ніяких зовнішніх

ТАБЛИЦА 2. Результати потенціометричного дослідження у 0,5 М-водному розчині NaOH контактної та зовнішньої боків стрічки АМС Fe₈₀Si₆B₁₄ за різних часів попередньої витримки у ЗМП.

TABLE 2. Results of the chronopotentiometric investigation in 0.5 M aqueous solution of NaOH of contact and external sides of the AMA Fe₈₀Si₆B₁₄ ribbons for various times of pre-exposition in variable magnetic field.

Тривалість дії ЗМП, год.	Бік	$-E_0$, В	$-E_k$, В	ΔE , В	$v_{60} \cdot 10^4$, В/с
–	к	0,46	0,56	0,10	4,35
	з	0,37	0,57	0,20	1,77
0,5	к	0,60	0,63	0,03	2,90
	з	0,53	0,52	0,01	1,30
1,0	к	0,56	0,68	0,12	1,37
	з	0,52	0,69	0,17	1,68
2,0	к	0,51	0,57	0,05	2,80
	з	0,59	0,58	0,01	9,70
3,0	к	0,55	0,68	0,13	1,10
	з	0,59	0,68	0,09	7,30

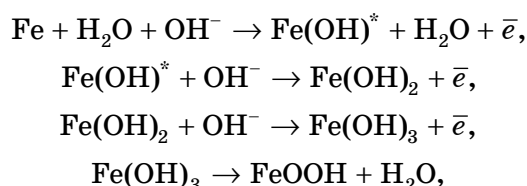
ТАБЛИЦА 3. Електрохімічні параметри корозії у 0,5 М-водному розчині NaOH контактної та зовнішнього боків стрічок вихідних та витриманих у ЗМП зразків аморфного стопу Fe₈₀Si₆B₁₄ (1, 5, 10 — номер циклу).

TABLE 3. Electrochemical parameters of corrosion in 0.5 M aqueous solution of NaOH of the contact and external sides of the amorphous Fe₈₀Si₆B₁₄ alloy ribbons in initial state and pre-exposed in variable magnetic field (1, 5, 10— number of cycle).

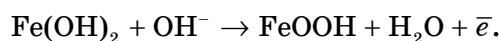
Цикл	Бік	Тривалість дії ЗМП			
		—		3,0 год.	
		$-E_{кор}, В$	$i_{кор} \cdot 10^4, А/см^2$	$-E_{кор}, В$	$i_{кор} \cdot 10^4, А/см^2$
1	к	0,72	0,56	0,70	1,17
	з	0,83	0,49	0,89	0,47
5	к	0,85	0,58	0,86	0,42
	з	0,84	0,85	0,86	1,14
10	к	0,86	0,71	0,88	0,83
	з	0,89	0,38	0,89	0,89

впливів (табл. 3). Отже, аморфний стоп Fe₈₀Si₆B₁₄ є винятково стійким у лужних розчинах у випадку його модифікації за допомогою тривалого витримування у змінному магнетному полі.

Ймовірно, в лужному середовищі Fe швидко взаємодіє з OH⁻-йонами, утворюючи захисні шари гідроксооксидів [9]:



а сумарно:



В розчині 0,5 М HCl корозійна тривкість Fe₈₀Si₆B₁₄-електроду змінюється малопомітно (табл. 4). Дещо більше активізується контактна поверхня електроду внаслідок 1 і 2 годинного намагнетування. Часові залежності зміни вільного потенціалу немодифікованого електроду і електроду після 3-годинного попереднього намагнетування практично збігаються.

Струми корозії АМС Fe₈₀Si₆B₁₄, який піддавали впливу магнетного поля, є нижчими, ніж у випадку немодифікованої поверхні. От-

же, руйнівні циклічні електрохімічні процеси, в такому випадку, проходять із меншою інтенсивністю (табл. 5).

ТАБЛИЦА 4. Результати потенціометричного дослідження у 0,5 М-водному розчині НСІ контактної та зовнішнього боків стрічок АМС $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ у вихідному стані та після попередньої експозиції у ЗМП.

TABLE 4. Results of the chronopotentiometric investigation in 0.5 M aqueous solution of HCl of the contact and external sides of the AMA $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ ribbons in initial state and after pre-exposition in variable magnetic field.

Тривалість дії ЗМП, год.	Бік	$-E_0$, В	$-E_k$, В	ΔE , В	$v_{60} \cdot 10^4$, В/с
—	к	0,45	0,47	0,02	5,49
	з	0,49	0,48	0,01	1,30
0,5	к	0,44	0,45	0,01	4,65
	з	0,48	0,45	0,02	6,63
1,0	к	0,51	0,69	0,18	1,65
	з	0,47	0,68	0,21	1,20
2,0	к	0,52	0,61	0,09	8,62
	з	0,58	0,67	0,10	1,17
3,0	к	0,43	0,45	0,02	1,20
	з	0,47	0,47	0,00	2,28

ТАБЛИЦА 5. Електрохімічні параметри корозії у 0,5 М-водному розчині НСІ контактної та зовнішнього боку стрічок аморфного ступу $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ у вихідному стані та витриманих у ЗМП (1, 5, 10 — номер циклу).

TABLE 5. Electrochemical parameters of corrosion in 0.5 M aqueous solution of HCl of the contact and external sides of the amorphous $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ alloy ribbons in initial state and after pre-exposition in variable magnetic field (1, 5, 10—number of cycle).

Цикл	Бік	Тривалість дії ЗМП			
		—		3,0 год.	
		$-E_{\text{кор}}$, В	$i_{\text{кор}} \cdot 10^4$, А/см ²	$-E_{\text{кор}}$, В	$i_{\text{кор}} \cdot 10^4$, А/см ²
1	к	0,48	1,59	0,49	0,78
	з	0,45	0,22	0,46	0,11
5	к	0,45	1,34	0,47	1,16
	з	0,44	0,87	0,43	0,98
10	к	0,45	1,25	0,47	0,48
	з	0,45	0,92	0,44	0,18

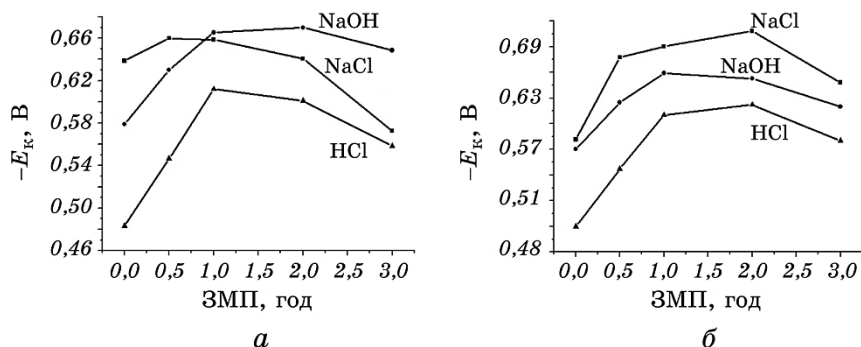


Рис. 4. Залежність кінцевих значень вільного потенціалу у 0,5 М-водних розчинах NaCl, NaOH та HCl контактної (а) та зовнішнього (б) боків аморфного ступу $Fe_{80}Si_6B_{14}$ від тривалості його знаходження у змінному магнетному полі.

Fig. 4. Dependence of finite values of free potential in 0.5 M aqueous solutions of NaCl, NaOH, and HCl of the contact (a) and external (b) sides of the amorphous $Fe_{80}Si_6B_{14}$ alloy on duration of its pre-exposition in variable magnetic field.

Розчинення захисних поверхневих плівок оксидів Fe при одночасній дії агресивного середовища і циклічного накладання зовнішнього потенціалу відбувається повільно, отже, корозійна тривкість намагнетованого зразка дещо збільшується.

Проте різниця між струмами корозії намагнетованого і вихідного зразків є незначною, тому можна стверджувати, що і у кислих розчинах аморфний стоп $Fe_{80}Si_6B_{14}$ проявляє високу корозійну тривкість після тривалої модифікації у змінному магнетному полі.

Аналіз електрохімічної поведінки у 0,5 М-розчинах NaCl, NaOH і HCl зразків АМС $Fe_{80}Si_6B_{14}$, підданих впливу змінного магнетного поля тривалістю 0,5–3,0 год. (рис. 3), дає можливість стверджувати, що найстійкішими модифіковані зразки виявились у кислому розчині.

Кінцеві значення вільного потенціалу (рис. 4) для зовнішньої поверхні ступу у лужному розчині більші, ніж у розчині NaCl, тобто у ньому аморфний стоп руйнується у меншій мірі, ніж у розчині солі. Така тенденція простежується і для контактної поверхні ступу, але лише у випадку 0,5 год. у ЗМП. Після 1,0–3,0-годинної експозиції у змінному магнетному полі контактна поверхня зразків АМС $Fe_{80}Si_6B_{14}$ у натрій хлориді стає стійкішою.

Із потенціометричного дослідження розраховані ізобарно-ізотермічні потенціали (ΔG) електрохімічних реакцій у водних розчинах за температури 291 К (табл. 6) попередньо намагнетованих у змінному магнетному полі зразків ступу $Fe_{80}Si_6B_{14}$.

ТАБЛИЦА 6. Гіббсова енергія (ΔG , кДж/моль) електрохімічних реакцій у 0,5 М-водних розчинах ($T = 291$ К) зразків АМС $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ за різних часів попередньої витримки у ЗМП.

TABLE 6. Gibbs energy (ΔG , kJ/mol) of the electrochemical reactions in 0.5 M aqueous solutions ($T = 291$ K) of AMA $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ ribbons for various time of pre-exposition in variable magnetic field.

Середовище	Бік	Тривалість дії ЗМП				
		—	0,5 год.	1,0 год.	2,0 год.	3,0 год.
0,5 М NaCl	к	-17,6	-17,2	-16,8	-17,6	-13,1
	з	-12,7	-17,6	-17,6	-17,7	-13,5
0,5 М HCl	к	-13,3	-13,1	-17,6	-16,6	-13,7
	з	-13,5	-12,7	-17,4	-17,2	-13,3
0,5 М NaOH	к	-15,0	-16,4	-17,4	-15,2	-17,4
	з	-15,2	-14,3	-17,6	-15,4	-17,4

Значення Гіббсової енергії окиснювально-відновних реакцій $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ -електроду приблизно однакові (в межах похибки) у всіх розчинах, а також в залежності від різнотривалих експозицій у ЗМП. Визначені Гіббсові потенціали демонструють корозійну тривкість матеріялу електроду [10], проте, враховуючи форму поляризаційних кривих, електрохімічні реакції у агресивних середовищах проходять із великими швидкостями, внаслідок чого створюються захисні шари з менш реакційноздатних продуктів.

За наявності в розчинах Cl^- 3-годинна експозиція електродів у ЗМП знижує значення ΔG в середньому на 4 кДж/моль. Нелінійна залежність ΔG у лужному середовищі в залежності від тривалости намагнетування свідчить про перебудову поверхневих окисно-гідроксидних шарів.

4. ВИСНОВКИ

1. Результати хронопотенціометричних та вольт-амперометричних досліджень свідчать про високу корозійну тривкість АМС Fe-Si-B у агресивних середовищах різної протогенности.

2. Визначені параметри електрохімічної корозії у агресивних розчинах натрій хлориду, натрій гідроксиду та хлорної кислоти зразків АМС Fe-Si-B, модифікованих змінним магнетним полем тривалістю 0,5–3,0 год., підтверджують найефективнішу дію трьохгодинної витримки у ЗМП за рахунок утворення щільних окисно-гідроксидних шарів.

3. Найменша різниця впливу тривалости модифікації у ЗМП про-

стежується у 0,5 М-водному розчині хлорної кислоти.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. W. V. Youdelis and R. C. Dorward, *Can. J. Phys.*, **44**: 139 (1966).
2. Г. Г. Галстян, *Структурно-композиційні ефекти, індуковані зовнішніми діями в поверхневих шарах магнітом'яких аморфних сплавів* (Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук) (Київ: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України: 2010).
3. Т. Egami, *Mater. Res. Bull.*, **13**: 557 (1978).
4. В. Ф. Мазанко, А. В. Покоєв, В. М. Миронов, *Диффузійні процеси в металах под действием магнитных полей и импульсных деформаций* (Москва: Машиностроение-1: 2006).
5. В. Ф. Шатинский, А. И. Нестеренко, *Защитные диффузионные покрытия* (Киев: Наукова думка: 1988).
6. Г. В. Самсонов, *Физико-химические свойства окисей* (Москва: Металлургия: 1969).
7. О. М. Білик, *Кінетика електрохімічних реакцій з участю кисневих сполук на аморфних металевих поверхнях* (Автореферат дис. ... канд. хім. наук) (Львів: Львівський національний університет імені Івана Франка: 1995).
8. П. П. Кузьменко, *Диффузійні процеси в металах* (Киев: Наукова думка: 1968).
9. Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, *Физика твердого тела*, **32**, вып. 6: 1742 (1990).
10. Є. П. Ковальчук, О. В. Решетняк, *Фізична хімія* (Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка: 2007).

REFERENCES

1. W. V. Youdelis and R. C. Dorward, *Can. J. Phys.*, **44**: 139 (1966).
2. G. G. Galstian, *Strukturno-Kompozitsiyni Efekty, Indukovani Zovnishnimy Diyamy v Poverkhnevyykh Sharakh Magnitom'yakyykh Amorfnykh Splaviv* [Structural-Composite Effects Induced by External Actions in Surface Layers of Soft Magnetic Amorphous Alloys] (Thesis of Dissert. ... for the Degree of Cand. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine: 2010) (in Ukrainian).
3. T. Egami, *Mater. Res. Bull.*, **13**: 557 (1978).
4. V. F. Mazanko, A. V. Pokoev, and V. M. Mironov, *Diffuzionnye Protsessy v Metallakh pod Deystviem Magnitnykh Poley i Impul'snykh Deformatsiy* [Diffusion Processes in Metals under the Influence of Magnetic Fields and Pulsing Deformation] (Moscow: Mashinostroenie-1: 2006) (in Russian).
5. V. F. Shatinskiy and A. I. Nesterenko, *Zashchitnye Diffuzionnye Pokrytiya* [The Protective Diffusion Coatings] (Kiev: Naukova Dumka: 1988) (in Russian).
6. G. V. Samsonov, *Fiziko-Khimicheskie Svoystva Okisey* [Physico-Chemical Properties of Oxides] (Moscow: Metallurgiya: 1969) (in Russian).
7. O. M. Bilyk, *Kinetyka Elektrokhimichnykh Reaktsiy z Uchastyu Kysnevyykh Spoluk na Amorfnykh Metalevykh Poverkhnyakh* [Kinetics of the

- Electrochemical Reactions Involving Oxygen Compounds on the Amorphous Metallic Surfaces] (Thesis of Dissert. ... for the Degree of Cand. Chem. Sci.) (Lviv: Ivan Franko National University of Lviv: 1995) (in Ukrainian).
8. P. P. Kuz'menko, *Diffuzionnye Protsessy v Metallakh* [Diffusion Processes in Metals] (Kiev: Naukova Dumka: 1968) (in Russian).
 9. G. E. Abrosimova and A. S. Aronin, *Fizika Tverdogo Tela*, **32**, Iss. 6: 1742 (1990) (in Russian).
 10. Ye. P. Koval'chuk and O. V. Reshetnyak, *Fizychna Khimiya* [Physical Chemistry] (Lviv: Vydavnychyy Tsentr of Ivan Franko National University of Lviv: 2007) (in Ukrainian).