

## МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ МАГНЕТОМ'ЯКИХ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ ОЛІГОМЕРАМИ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ТРИВКИХ АНТИКОРОЗІЙНИХ ПОКРИВІВ

О. М. ГЕРЦИК<sup>1</sup>, М. О. КОВБУЗ<sup>1</sup>, О. А. ЄЗЕРСЬКА<sup>2</sup>, Т. Г. ПЕРЕВЕРЗЄВА<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет ім. Івана Франка;

<sup>2</sup> Fraunhofer Institut Fertigungstechnik Materialforschung

Хронопотенціометричним та методом електрохімічної імпедансної спектроскопії досліджено вплив способу нанесення і термічного закріплення олігомерних плівок на поверхні магнетних аморфних сплавів складу Fe(Me)SiB, де Me – Ni, Mo, Cu, Nb, як захисних антикорозійних покривів.

**Ключові слова:** аморфні металеві сплави, термічна обробка, олігомерний покрив.

Для отримання тривких щільних захисних покривів важливе значення має підготовка поверхні підкладки і, безсумнівно, їх закріплення. Враховуючи високу магнетну сприйнятливості аморфних металевих сплавів (АМС) на основі заліза і їх широке застосування у різних сферах електротехніки [1, 2], досліджували сплави Fe<sub>78,5</sub>Ni<sub>1,0</sub>Mo<sub>0,5</sub>Si<sub>6,0</sub>B<sub>14,0</sub> і Fe<sub>73,1</sub>Cu<sub>1,0</sub>Nb<sub>3,0</sub>Si<sub>15,5</sub>B<sub>7,4</sub>, які, окрім Fe, містили Ni, Mo або Cu, Nb, і характеризувалися високими значеннями відносної питомої намагнетченості  $\sigma \approx 138 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ . Компоненти із більшими від заліза порядковими номерами дещо зменшують густину сплаву через зміну упаковки твердих сфер різних діаметрів і перенесення зовнішніх електронів від аморфізувальних додатків бору до заліза. Однак ці елементи суттєво поліпшують магнетні властивості АМС, а також врегульовують термічну структуризацію [3–5], що є першим етапом модифікації поверхні і підготовки її до другого етапу – нанесення полімерного покриву. Необхідно відмітити, що дифрактограма зразка Fe<sub>73,1</sub>Cu<sub>1,0</sub>Nb<sub>3,0</sub>Si<sub>15,5</sub>B<sub>7,4</sub>, відпаленого 5 h при 703 K, мало відрізняється від невідпаленого [5], що свідчить про його високу структурну тривкість. Аналогічна властивість АМС Fe<sub>78,5</sub>Ni<sub>1,0</sub>Mo<sub>0,5</sub>Si<sub>6,0</sub>B<sub>14,0</sub> виявляється за 2 h відпалу до 673 K [6].

**Методика досліджень.** Стрічки сплавів Fe<sub>78,5</sub>Ni<sub>1,0</sub>Mo<sub>0,5</sub>B<sub>6,0</sub>Si<sub>14,0</sub> (АМС-1) та Fe<sub>73,1</sub>Cu<sub>1,0</sub>Nb<sub>3,0</sub>Si<sub>15,5</sub>B<sub>7,4</sub> (АМС-2) товщиною 30  $\mu\text{m}$  отримали шляхом швидкого гартування розплаву на поверхні мідного барабана, що обертається зі швидкістю 40 m/s. Швидкість гартування сплаву  $\sim 10^6 \text{ K/s}$ . В результаті такої технології розрізняють контактний (к) і зовнішній (з) бік, який безпосередньо не контактує з охолоджувальним елементом і за фізико-хімічними властивостями відрізняється від контактного [1].

Для потенціометричних досліджень використовували Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R в гальванічному елементі типу АМС-електрод|0,5 M водний NaCl|Ag/AgCl/KCl. Початкове ( $E_0$ ) та стаціонарне ( $E_{st}$ ) значення потенціалів, швидкість ( $v$ ) та час ( $t$ ) встановлення стаціонарного потенціалу визначали із залежності потенціалу від часу. Для електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS) застосовували Autolab<sup>®</sup>/PGSTAT-20 з частотним аналізатором та диференціальним електрометричним підсилювачем (Eco Chemie B. V. the Netherlands) з подальшою обробкою відповідними комп'ютерними програмами.

Контактна особа: О. М. ГЕРЦИК, e-mail: o\_hertsyk@yahoo.com

Для захисту від корозії зразків АМС олігомерний покрив створювали шляхом витримання 10 та (10+10) мін в 1%-х аміачно-водних розчинах гетерофункціонального олігопероксиду (ОП), ланка якого складається з вінілацетату, 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-триїну та малеїнового ангідриду, тобто ВА:ВЕР:МА = 1:1:1, і проявляє високу адгезійну здатність до металевих поверхонь [7, 8]. Для виявлення можливості міцнішого закріплення захисного шару здійснювали попередню термообробку АМС-електродів, після чого витримували їх у розчині плівкоутворювача (Т+ОП). У другому випадку спочатку наносили на зразок олігомер, після чого зразки відпалювали (ОП+Т) в муфельній печі типу СНОП-16.2.5./9-Н5 в інтервалі 373...473 К. Тривалість ізотермічної обробки 1 h, під час якої структура аморфного сплаву помітно не змінювалась.

**Результати випроб та їх обговорення.** Потенціометричними дослідженнями виявлено, що потенціали, які виникають у перший момент контакту електрода з агресивним середовищем і набувають сталих значень впродовж певного часу, суттєво відрізняються для обох сплавів (рис. 1; табл. 1).

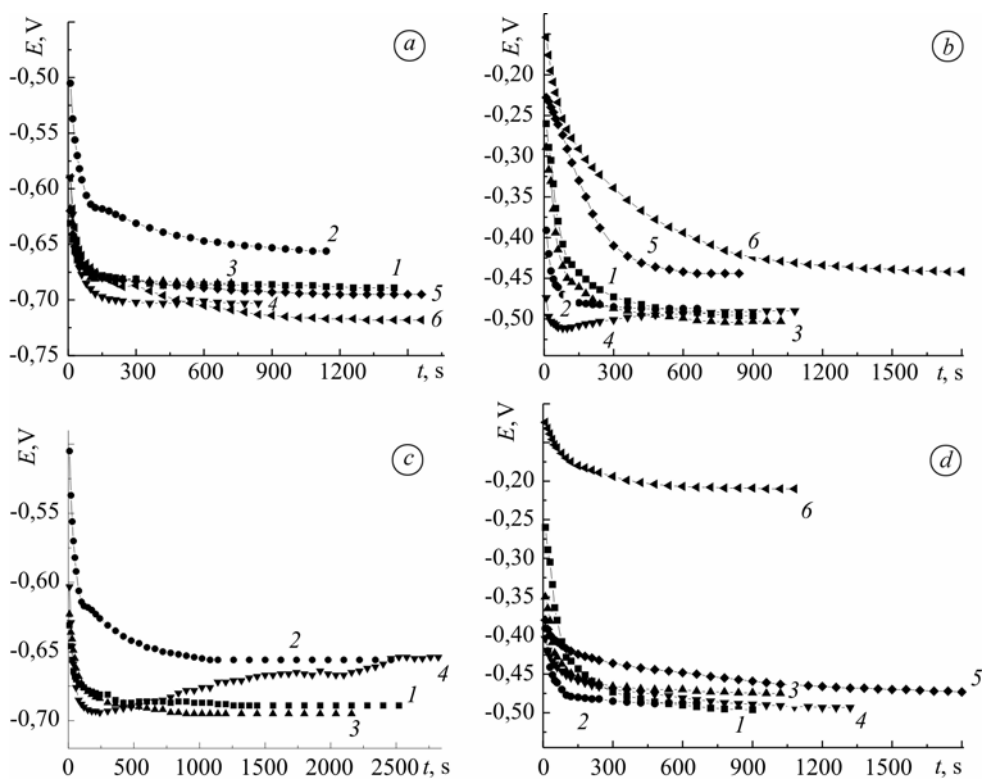


Рис. 1. Швидкість встановлення стаціонарного потенціалу у 0,5 М NaCl контактному (1, 3, 5) та зовнішнього (2, 4, 6) боків АМС  $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0}$  (a, c) та  $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$  (b, d), вкритих плівкою ОП (1, 2), вкритих цією ж плівкою після попередньої термообробки 1 h (Т, ОП) (a, b) при 373 (3, 4) і 473 К (5, 6) та вкритих нею за наступної термообробки 1 h (c, d) при 373 (3, 4) і 473 К (5, 6).

Fig. 1. Velocity of installing stationary potential in 0.5 M NaCl contact (1, 3, 5) and outside (2, 4, 6) sides of  $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0}$  (a, c) and  $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$  (b, d) amorphous metallic alloys (AMA) sheeted with OP film (1, 2), sheeted with OP film (1, 2) after 1 h heat treatment (T, OP) (a, b) at 373 K (3, 4) and 473 K (5, 6) and sheeted with OP film (1, 2) under next 1 h heat treatment (c, d) at 373 (3, 4) and 473 K (5, 6).

Хімічний опір зовнішнього боку стрічки АМС-1 дещо вищий, ніж контактного. Для АМС-2, в основному, спостерігається обернена залежність, що пов'язано

но зі структурною його відмінністю за вмісту 3% Nb [7]. Купрум та ніобій підвищують активність поверхні АМС-2, сприяючи утворенню щільного захисного оксидного шару, оскільки значення його потенціалів, в основному, на (0,2...0,3) V позитивніші, ніж АМС-1. Після витримування модифікованих різними способами зразків АМС в 0,5 М водному розчині NaCl захисні оксидні і олігомерні покриття руйнуються. Попередня термообробка поверхні як до нанесення олігомеру, так і відпал зразка з плівкою сприяють закріпленню захисного покриття. Поверхня заздалегідь відпалених зразків спорідненіша до ОП внаслідок переходу поверхневих гідроксидів Fe в оксиди, на яких інтенсивніше адсорбуються макромолекули.

**Таблиця 1. Потенціометричне дослідження корозії модифікованих АМС у 0,5 М NaCl**

АМС	Модифікація	Бік	$-E_0$ , V	$-E_{st}$ , V	$-E_{st}^*$ , V	$ \Delta E $ , V	t, s	$v \cdot 10^3$ , V/s
Fe <sub>78,5</sub> Ni <sub>1,0</sub> Mo <sub>0,5</sub> B <sub>6,0</sub> Si <sub>14,0</sub>	ОП	к	0,63	0,69	0,76	0,06	1260	0,7
		з	0,44	0,66	0,74	0,21	1080	1,2
	T(373 K)+ + ОП	к	0,62	0,69	0,70	0,07	600	0,9
		з	0,59	0,70	0,70	0,11	360	1,6
	T(473 K)+ + ОП	к	0,62	0,70	0,68	0,08	1200	0,8
		з	0,59	0,72	0,69	0,13	1320	1,5
	ОП + +T(373 K)	к	0,62	0,70	0,65	0,08	900	0,37
		з	0,61	0,65	0,63	0,04	2760	0,23
Fe <sub>73,1</sub> Cu <sub>1,0</sub> Nb <sub>3,0</sub> Si <sub>15,5</sub> B <sub>7,4</sub>	ОП	к	0,25	0,50	0,56	0,25	840	2,3
		з	0,35	0,49	0,53	0,14	540	1,8
	T(373 K)+ + ОП	к	0,26	0,50	0,50	0,24	900	2,1
		з	0,45	0,49	0,50	0,04	960	0,6
	T(473 K)+ + ОП	к	0,23	0,44	0,40	0,21	660	0,6
		з	0,25	0,44	0,41	0,19	1740	1,5
	ОП + +T(373 K)	к	0,25	0,50	0,51	0,25	840	2,3
		з	0,35	0,49	0,48	0,14	540	1,8
	ОП + +T(473 K)	к	0,34	0,48	0,46	0,14	960	1,5
		з	0,40	0,49	0,45	0,09	1200	0,8

**Примітка.**  $E_{st}^*$  – значення стаціонарного потенціалу після 48 h витримування зразків у 0,5 М розчині NaCl; к – контактний бік, а з – зовнішній.

Подальша після нанесення олігомеру термообробка спричиняє повну дисоціацію пероксидних зв'язків в адсорбованих ОП і, очевидно, часткове зшивання полімеру, сприяючи його закріпленню, про що свідчить незмінність, а навіть зсув потенціалу  $E_{st}^*$  в анодний бік після довготривалого витримування зразків в агресивному середовищі. Після термообробки такі шари не розчиняються у метанолі та диметилформаміді. Слід зауважити, що нанесені поверхневі півки на сплав Fe<sub>78,5</sub>Ni<sub>1,0</sub>Mo<sub>0,5</sub>B<sub>6,0</sub>Si<sub>14,0</sub> з менш концентрованою розчину ВА-ВЕР-МА (0,25%) після 1 h термообробки при 373 K недостатньо щільні. На це вказує зсув потенціалу  $E_{st}$  контактного боку АМС-електрода від  $-0,74$  до  $E_{st}^* = -0,82$  V.

Результати вимірювань методом ЕІС опору переносу заряду через межу полімерний шар–поверхня металу ( $R_2$ ), ємності подвійного електричного шару ( $Q_{dl}$ ) та шершавість поверхні ( $R_f$ ) АМС-1 і АМС-2 у 0,5 та 0,05 М водних розчинах NaCl (рис. 2; табл. 2; 3) підтверджують, що зовнішній бік стрічки АМС-1 спорідненіший до полімеру. Опір  $R_2$  на межі полімер–метал вищий від контактного ( $R_1$ ) (табл. 3).

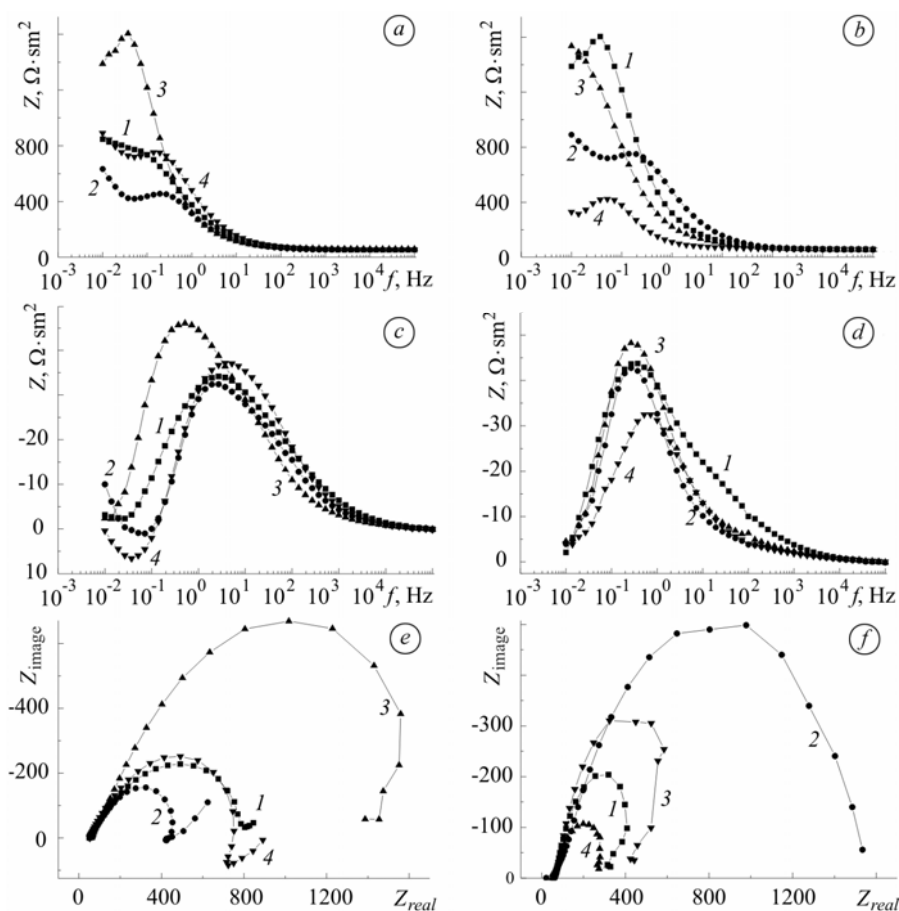


Рис. 2. Залежність модуля імпедансу і фазового кута від частоти струму та криві Найквіста для контактної (1, 3) та зовнішнього (2, 4) боків АМС  $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$  після 1 h термообробки при 373 К (1, 2) та 473 К (3, 4) і послідовного (а, с, е) та попереднього (b, d, f) вкривання плівкою ОП у 0,5 М водному розчині NaCl.

Fig. 2. Dependence of an impedance module and phase angle on the current frequency and Nyquist curves of contact (1, 3) and outside (2, 4) sides of AMA  $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$  after 1 h heating at 373 K (1, 2) and 473 K (3, 4) and subsequent (a, c, e) and previous (b, d, f) OP film sheeting in 0.5 M NaCl solution.

**Таблиця 2. Результати електрохімічної імпедансної спектроскопії АМС, попередньо покритих плівкою ОП, у 0,5 М водному розчині NaCl**

АМС	Тривалість формування плівки, min	Бік	$R_2, \Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_{dl} \cdot 10^4, \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\alpha$	$R_f$
$\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{B}_{6,0}\text{Si}_{14,0}$	—	к	2370	10,12	0,77	50,6
		з	5950	7,82	0,83	39,1
	10	к	870	18,28	0,75	91,4
		з	3220	4,52	0,77	22,6
	10 + 10	к	430	38,38	0,76	191,9
		з	5500	10,21	0,70	51,2
$\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$	—	к	3180	0,54	0,80	2,72
		з	6640	0,15	0,84	0,75
	10	к	1920	0,53	0,80	2,63
		з	9230	0,25	0,82	1,23
	10 + 10	к	4420	0,59	0,81	2,94
		з	2880	0,28	0,81	1,41

Примітка. Позначення див. табл. 1.

**Таблиця 3. Результати електрохімічної імпедансної спектроскопії зразків сплаву  $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}V_{6,0}Si_{14,0}$ , покритих плівкою ОП і підданих термообробці, у 0,5 М водному розчині NaCl**

Модифікація	Бік	$R_1$ , $\Omega$	$E$ , V	$R_2$ , $\Omega$	$Q_{dl} \cdot 10^4$ , $F \cdot \text{cm}^{-2}$	$\alpha$	$R_f$
0,5 М NaCl							
Т(373 К) + ОП	к	51,54	-0,68	915,8	7,40	0,59	3,70
	з	52,31	-0,61	475,7	6,64	0,67	3,32
Т(473 К) + ОП	к	60,38	-0,70	1803,0	7,96	0,70	3,98
	з	53,54	-0,64	755,7	3,65	0,72	1,83
ОП + Т(373 К)	к	56,3	-0,69	1849,0	13,64	0,63	6,82
	з	59,34	-0,61	396,2	28,52	0,82	14,26
ОП + Т(473 К)	к	58,24	-0,63	765,9	16,45	0,91	8,23
	з	56,05	-0,57	270,6	24,63	0,73	12,32
0,05 М NaCl							
373 К + ОП	к	465,9	-0,59	1201,0	27,74	0,79	13,87
	з	495,9	-0,63	1698,0	14,05	0,68	17,03
473 К + ОП	к	474,7	-0,69	3110,0	8,65	0,77	4,33
	з	468,0	-0,65	1591,0	6,72	0,84	3,36
ОП + 373 К	к	498,3	-0,66	1690,0	20,75	0,76	10,38
	з	464,7	-0,61	1206,0	41,57	0,70	20,79
ОП + 473 К	к	502,2	-0,63	1149,0	22,04	0,85	11,02
	з	495,9	-0,58	672,9	29,59	0,91	14,80

**Примітка.** Позначення див. табл. 1; час витримки в ОП 10 min; тривалість термічної обробки 1 h.

Подібна залежність спостерігається і для АМС-2. Опір переносу заряду через межу полімер–метал загалом вищий, ніж у АМС-1. Це свідчить про недостатню щільність утворених поверхневих шарів і знову підтверджує те, що саме купрум і ніобій у сплаві сприяють формуванню таких захисних шарів.

Аналіз результатів ЕІС дослідження АМС з різними способами закріплення полімерних шарів (табл. 3) узгоджується з висновками, зробленими на основі потенціометричних випроб. Однак необхідно звернути увагу на те, що у 0,5 М розчині NaCl аналіз величини  $R_2$ ,  $Q_{dl}$  та  $R_f$  вказує, що у формуванні захисних шарів беруть участь безпосередньо йони  $Cl^-$ , які, можливо, гідратуючись, відтягують на себе молекули води, оскільки за вищих концентрацій хлорид-йонів знижується ємність подвійного електричного шару.

### ВИСНОВКИ

Результати електрохімічних досліджень вказують на різницю реакційної здатності у 0,5 та 0,05 М водних розчинах NaCl не тільки обох сплавів різного складу, але й контактного та зовнішнього боків стрічки АМС. Для оптимізації модифікації поверхні стрічкових металевих аморфних матеріалів необхідно враховувати не тільки відмінності елементного складу сплавів, але й контактний та

зовнішній боки стрічки АМС, які суттєво впливають на формування захисних полімерних шарів.

Попередня термообробка АМС до нанесення олігомерної плівки, а також 1 h відпал (373...473 K) зразків, покритих плівкою, зумовлюють закріплення і ущільнення захисного покриву. Незалежно від тривалості нанесення і послідовності термічної обробки зразків контактний бік АМС  $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{B}_{6,0}\text{Si}_{14,0}$  легше окиснюється, ніж зовнішній. У АМС  $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$  проявляється протилежна закономірність.

Наступна після нанесення олігомерної плівки термообробка зразків призводить до активної дисоціації –О–О– зв'язків і частинного зшивання та закріплення макромолекул, про що свідчить зсув стаціонарного потенціалу в анодний бік після 48 h витримування зразків у 0,5%-му водному розчині NaCl, а також зниження розчинності плівки в органічних розчинниках. На основі результатів ЕІС показано, що у формуванні олігомерних шарів на поверхні АМС беруть участь йони  $\text{Cl}^-$ , які, очевидно, дегідратуючи макромолекулярну плівку, знижують ємність подвійного електричного шару.

**РЕЗЮМЕ.** Хронопотенциометрическим и методом электрохимической импедансной спектроскопии исследовано влияние способа нанесения и термического закрепления олигомерных пленок на поверхности аморфных сплавов состава  $\text{Fe}(\text{Me})\text{SiB}$ , где Me – Ni, Mo, Cu, Nb.

**SUMMARY.** Using the methods of chronopotentiometry and electrochemical impedance spectroscopy the influence of the way of application and thermal fixing of oligomer films on the surface of  $\text{Fe}(\text{Me})\text{SiB}$  magnetic amorphous alloys, where Me is Ni, Mo, Cu, Nb, is investigated.

1. *Мельникова Н. В., Егорушкин В. Е.* Аморфные металлы, структурный беспорядок и кинетические свойства. – М.: Изд. НТЛ, 2003. – 176 с.
2. *Шпак А. П., Маслов В. В., Носенко В. К.* Ресурсозберігаючі технології виробництва нанокристалічних прецизійних магнітних матеріалів як складова інноваційного розвитку енергетичної та електротехнічної галузей промисловості України // Наука та інновації. – 2005. – 3, № 1. – С. 92–111.
3. *Zhang Y. R. and Ramanujan R. V.* Microstructural observations of the crystallization of amorphous Fe–Si–B based magnetic alloys // *Thin Solid Films*. – 2006. – 505. – P. 97–102.
4. *Influence of Cu and Nb on the nanocrystallization and magnetic properties of the iron based amorphous alloys / L. Bednarska, G. Haneczok, M. Kovbuz, et al.* // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2007. – 43, № 6. – С. 122–124.  
(*Bednarska L., Haneczok G., Kovbuz M., Kotur B., and Hertsyk O.* Influence of Cu and Nb on the Nanocrystallization and Magnetic Properties of Amorphous Alloys Based on Iron // *Materials Science*. – 2007. – 43, № 6. – P. 890–896.)
5. *Mattern N., Danzing A., Müller M.* Effect of Cu and Nb on crystallization and magnetic properties of amorphous  $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,0}$  alloys // *Mat. Sci. and Eng. A*. – 1995. – A194. – P. 77–85.
6. *Nanocrystallization and structure of  $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$  amorphous alloy / L. Bednarska, S. Mudry, M. Kovbuz, et al.* // *J. of Non-Cryst. Sol.* – 2008. – 354, № 35–39. – P. 4359–4362.
7. *Optimization of the preparation of oligoperoxide films on an amorphous metallic surface Fe–(Me)–Si–B / O. Hertsyk, M. Kovbuz, O. Yezerska, et al.* // *Chem. Met. Alloys*. – 2009. – 2. – P. 94–101.
8. *Вплив диспергування та полімерного покриву на магнетні властивості аморфного сплаву  $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$  / О. Герцик, А. Борисюк, М. Ковбуз та ін.* // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2010. – 46, № 2. – С. 125–129.  
(*Hertsyk O. M., Borysyuk A. K., Kovbuz M. O., Bednars'ka L. M., Mitina N. E. and Ponedilok H. V.* Effect of Dispersion and Polymeric Coatings on the Magnetic Properties of the  $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$  Amorphous Alloy // *Materials Science*. – 2010. – 48, № 2. – P. 270–275.)

Одержано 05.05.2010