

УДК 538.971

Марія-Олена ДАНИЛЯК, Лідія БОЙЧИШИН

ОСОБЛИВОСТІ НАНОГЕОМЕТРІЇ ПОВЕРХНІ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ. КОРОТКИЙ ОГЛЯД.

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

Розглянуто особливості морфології поверхні аморфних металевих сплавів (АМС) та її вплив на фізико-хімічні властивості сплавів.

З'ясовано, що наноггеометрія поверхні або шорсткість є найважливішою характеристикою матеріалів, яка визначає їхні експлуатаційні властивості, зокрема зносостійкість, контактну жорсткість, корозійну тривкість та інші функціональні характеристики поверхні. Наноггеометрія поверхні визначається внутрішньою структурою твердого тіла, її дефектами, а також взаємодіями поверхні твердого тіла з навколишнім середовищем (окислення, адсорбція тощо). З'ясовано, що морфологія поверхні залежить від умов синтезу АМС і наступної обробки чи модифікації сплавів.

Наведено приклади впливу наноггеометрії поверхні АМС на їхні фізико-хімічні властивості, зокрема на механічні, магнітні, каталітичні тощо.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, нанокристалізовані сплави, морфологія поверхні, шорсткість.

Вступ

Аморфні металеві сплави (АМС) мають поліпшені фізичні та хімічні властивості – висока міцність, тривкість до корозії, а також м'які магнітні властивості порівняно зі звичайними кристалічними матеріалами [1–4]. Такі сплави отримують різними процесами швидкого затвердіння, зокрема спінінгування розплаву, газового розпилення, осадження внаслідок розпилення або високоенергетичного подрібнення в кульовому млині [5]. Метод спінінгування розплаву – найвідоміший метод для виробництва різноманітних стрічок аморфних сплавів [6]. За швидкості охолодження розплаву до 10^6 К/с атоми сплаву певного хімічного складу не встигають сформувати кристалічну ґратку, і він твердне в аморфному стані. Особливістю АМС порівняно з кристалічними є великий (близько 20 %) вміст немагнітних елементів: бор, кремній (вуглець, фосфор), які потрібні для склоутворення та стабілізації аморфної структури при швидкому твердінні з розплаву. Наявність цих елементів знижує максимальні значення індукції насичення в аморфних сплавах порівняно з кристалічними і збільшує температурний коефіцієнт магнітних властивостей. Ці ж елементи посилюють електроопір, підвищують твердість, міцність і корозійну стійкість АМС [7]. З огляду на спосіб отримання аморфних металевих

стрічок з розплавів розрізняють контактний (матовий) бік, що безпосередньо стикається з охолоджувальним елементом, та зовнішній (блискучий) [8, 9]. Незважаючи на невелику часову різницю охолодження (10^{-5} c^{-1}) між контактною та зовнішньою поверхнями, вони дещо відрізняються не тільки елементним складом, а й рівнем структурованості. Залежно від швидкості обертання охолоджуючого мідного барабана отримують зразки АМС різної товщини [10].

Загальна характеристика морфології поверхні АМС

Фізико-хімічні властивості АМС залежать не тільки від їхнього композиційного складу [11], а й від умов приготування та подальшої обробки чи модифікації [12]. Варто зазначити, що найважливішою характеристикою матеріалів, яка визначає їхні експлуатаційні властивості, зокрема зносостійкість, контактну жорсткість, корозійну тривкість та інші функціональні характеристики поверхні є наноггеометрія поверхні або шорсткість [13]. Відомо [14], що вихідна шорсткість – це наслідок технологічного процесу одержання АМС. Шорсткість АМС формується поверхневими нерівностями, які виникають під час інжектування розплаву на охолоджену підкладку, з характерними розмірами нанометрового порядку, висотою до 100 нм і кроком – до 1000 нм. Наноггеометрія поверхні визначається внутрішньою структурою твердого тіла, її дефектами, а також процесами взаємодій поверхні твердого тіла з навколишнім середовищем (окислення, адсорбція тощо).

Унаслідок термічного відпалювання аморфних сплавів параметри вихідної шорсткості здебільшого, змінюються [15]. Існує кілька причин. Однією з основних є релаксаційні процеси в аморфному зразку, які супроводжуються процесами розвитку та трансформації кластерів. Також відбуваються процеси сегрегації елементів до поверхні, що призводять до хімічної неоднорідності складу, яка зумовлює зміну електронної структури та властивостей поверхні. Мікрорельєф поверхні АМС визначається за допомогою прецизійних методів (атомно-силової мікроскопії) і засобів дослідження поверхонь – як скануючий тунельний і атомно-силовий мікроскопи, які володіють атомною роздільною здатністю [14].

Для кількісної оцінки шорсткості використовують такі головні характеристики:

- середня шорсткість (R_a). Середня шорсткість – це середнє арифметичне абсолютних значень усіх відхилень профілю від середнього значення. Середня шорсткість

$$R_a = \frac{\sum_i |h_i|}{n},$$

де h_i – це амплітуда профілю; n – кількість значень h_i [16, 17];

- середньоквадратичне значення шорсткості (R_q), яке характеризує максимальне значення “підвищення-заглиблення” [18, 19]. Середньоквадратичне значення шорсткості подають як [16]

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_i (h_i)^2}{n}};$$

- параметр асиметрії (R_{sk}). Параметр асиметрії описує форму функції розподілу підвищень і заглиблень стосовно середнього значення та характеризує ступінь фрактальності поверхні. Профіль з додатним коефіцієнтом асиметрії характеризується чіткими високими підвищеннями, тоді як профіль з від’ємним коефіцієнтом асиметрії характеризується глибокими

заглибленнями на фоні гладкого плато [20]. Тоді параметр асиметрії записують [16]

$$R_{sk} = \frac{\sqrt{n^*} \sum_i (h_i - R_a)^3}{\left(\sum_i (h_i - R_a)^2 \right)^{3/2}};$$

- максимальна різниця між підвищеними заглибленнями за десятьма точками (R_z)

$$R_z = Z_{\max} - Z_{\min},$$

де Z_{\max} і Z_{\min} значення підвищення та заглиблення, відповідно [14];

- коефіцієнт ексцесу (R_{ka}). Коефіцієнт ексцесу характеризує гостроту вершини густини ймовірності [21]. Якщо крива розподілу густини ймовірності має гострішу та вищу вершину, ніж нормальний (симетричний) розподіл, ексцес додатний, коли нижчу і полого – від’ємний [22]. Коефіцієнт ексцесу записують як [16]

$$R_{ka} = \frac{n^* \sum_i (h_i - R_a)^4}{\left(\sum_i (h_i - R_a)^2 \right)^2} - 3.$$

Наногеоетрія поверхні як важливий чинник впливу на фізико-хімічні властивості АМС

Багато досліджень присвячено морфології поверхні аморфних і нанокристалізованих сплавів, що важливо для того, щоб з’ясувати її вплив на фізико-хімічні властивості матеріалів [23, 24]. Серед таких досліджень можна також виділити праці, в яких описано вплив методу отримання аморфних сплавів на морфологію їхньої поверхні. Наприклад, у [17] досліджено шорсткість контактної та зовнішньої поверхонь стрічки аморфного сплаву $\text{Co}_{22}\text{Y}_{54}\text{Al}_{24}$. Параметри шорсткості поверхні, зокрема середня шорсткість (R_a) і середньоквадратичне значення шорсткості (R_q) контактної поверхні сплаву $\text{Co}_{22}\text{Y}_{54}\text{Al}_{24}$ є більшими за значеннями порівняно із зовнішньою поверхнею сплаву. Це зумовлено тим, що під час процесу виготовлення контактна поверхня стрічки формується безпосередньо у контакті з мідним барабаном. Відмінності топографії поверхні контактної та зовнішньої поверхонь аморфної стрічки зумовлені технологією виробничого процесу, а також шорсткістю поверхні барабана та його дефектів [25]. Автори [19] аналізували шорсткість контактної та зовнішньої поверхонь аморфної стрічки $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Nb}_1\text{Cu}_1\text{B}_5$. Вони з’ясували, що значення параметрів шорсткості контактної та зовнішньої поверхонь різні, і залежать від сторони зразка. Значення R_a і R_q контактної поверхні стрічки сплаву більші, оскільки ця поверхня сформована внаслідок безпосереднього контакту з мідним барабаном.

Зміну морфології поверхні аморфних стрічок залежно від температури їхнього відпалювання та охолодження вивчали методами скануючої тунельної мікроскопії та спектроскопії. У [26] довели, що параметри шорсткості поверхні стрічки АМС $\text{Co}_{59}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{15}$ залежать від режимів термічної обробки. Параметри середньої шорсткості та середньоквадратичного значення шорсткості зовнішньої поверхні стрічки зростають монотонно від $R_q = 0.7$ нм і $R_a = 0.5$ нм вихідного зразка до $R_q =$

1.3–2.4 нм і $R_a = 0.9$ –1.8 нм відпаленого за $T = 350$ – 450 °С зразка. Зі збільшенням температури до $T = 475$ °С помітно зростають обидва параметри шорсткості, а саме $R_q = 11$ нм і $R_a = 4.9$ нм. Така зміна параметрів шорсткості поверхні зі збільшенням температури відпалювання пов'язана зі структурною релаксацією в об'ємі аморфного сплаву.

Необхідну структуру аморфного матеріалу можна контролювати, змінюючи температуру і час відпалювання АМС. Отже, можна забезпечити досить високу швидкість нуклеації кристалічної фази (фаз) і невелику швидкість росту наноструктур [27, 28]. Відпалювання сплаву Fe–Si–B–Nb–Cu за температури 550 °С протягом однієї години призводить до утворення нанокристалів розміром близько 15 нм [29]. Температурне відпалювання аморфних стрічок при температурах нижче температури кристалізації сприяє істотним поліпшенням їхніх властивостей, що пов'язано з тим, що АМС, які отримують за допомогою швидкого охолодження, термодинамічно нестабільні і температурна обробка таких сплавів супроводжується структурною релаксацією, яка спрямована на досягнення стабільнішої структури. Структурна релаксація в цьому випадку відбувається у вигляді композиційного та топологічного впорядкування на малих відстанях. Дифузійні процеси на поверхні сплаву проходять швидше і в значно більших масштабах, ніж в об'ємі аморфного матеріалу, що полегшує формування нанокристалічної фази і веде до формування структури за нижчих температур і за коротший час [30].

Поверхня стрічки не відпаленого АМС Fe₇₇Si₈B₁₅ є типовою для аморфних матеріалів, не містить будь-яких структурних особливостей. Профілі шорсткості поверхні вказують на нерівності до 13 нм, але у випадку відпаленого при температурах 300 °С і 350 °С на поверхні зразка формується зерниста структура, на якій чітко виділяється початок кластероутворення розмірами декілька нанометрів і близької до сферичної формою поверхні. За температури 350 °С на деяких ділянках простежуються пори з характерним розміром до 4 нм, їхнє утворення, ймовірно, пов'язане з легколеткими компонентами, що виділяються у процесі термічної обробки аморфної стрічки [31].

Формування кристалів зі сферичною морфологією, мабуть, зумовлене швидким нагріванням аморфної стрічки. Пояснюється це тим, що для аморфних сполук типу Fe–B–Si відпалювання з різною швидкістю призводить до формування кристалів з різною морфологією. Нагрівання з невеликими швидкостями призводить до формування кристалів з дендритною морфологією, тоді як відпалювання при великих швидкостях може призводити до утворення кристалів, які володіють рівномірною морфологією. Зумовлено це тим, що швидке нагрівання призводить до активізації процесу утворення зародків внаслідок чого зменшується швидкість росту кристалів [32], тому відбувається формування щільної нанокристалічної структури. Наступне збільшення температури відпалювання сприяє істотним збільшенням розмірів кластерів. Профіль нерівностей поверхні зразка за температури 400 °С характеризується значно меншими перепадами висот порівняно з вихідним сплавом і становить $\cong 0,3$ нм.

Подальша зміна морфології поверхневих нанокластерів, яка виникає під час відпалювання, ймовірно, пов'язане з зіткненням і наступним об'єднанням декількох кластерів. Причому утворені під час попередніх стадій нанокристали стають центрами подальшої кристалізації [31].

У [33] описано дослідження поверхонь аморфного та нанокристалізованого сплавів системи $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_7\text{B}_2$ методом атомно-силової мікроскопії. За результатами з АСМ – зображень виявили, що за термічної обробки АМС поверхня стає більш розвиненою внаслідок зародження та росту зерен нанокристалічних фаз з середнім розміром 10–15 нм.

У [34] описано дослідження зміни в морфології поверхні аморфних і нанокристалічних $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ стрічок за допомогою атомно-силового мікроскопа. Стрічки складу $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ відпалювали при 425 і 495 °С протягом 3 год. Перша температура відповідає температурі, за якої утворюється фаза $\alpha\text{-Fe-(Si)}$, а друге значення температури відповідає першому піку кристалізації, визначеного за допомогою методу ДСК (диференціально скануючої калориметрії). АСМ – зображення поверхні сплаву відпаленого за 425 °С, свідчать, що на аморфній матриці відбувається ріст первинної фази $\alpha\text{-Fe-(Si)}$ (рис. 1).

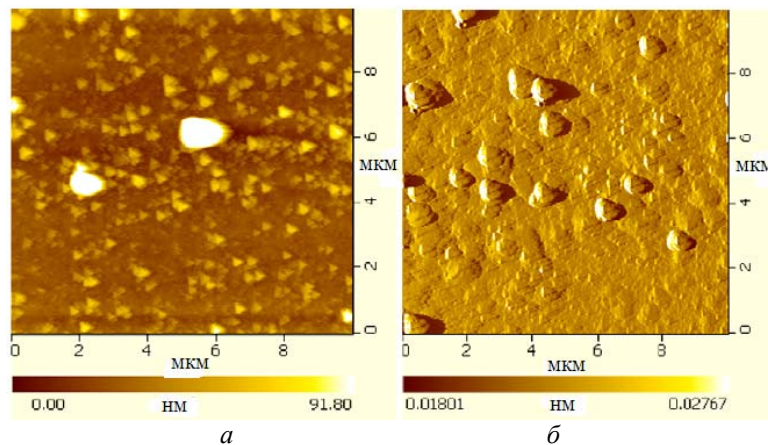


Рис. 1. АСМ – зображення поверхні АМС $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ відпаленого за температури 425 (а) і 495 °С (б) протягом 3 год.

Fig.1. AFM-images of the AMA $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ annealed at temperature 425 (a) and 495 °C (b) for 3 h.

Відпалювання при 495 °С спричиняє перетворення аморфної фази у фазу Fe-боридів. Середньоквадратичні значення шорсткості поверхні зростають від 21,34 нм до 42,79 нм у разі підвищення температури від 425 до 495 °С, тобто вдвоє збільшується максимальне значення між “підвищеннями-заглибленнями” рельєфу поверхні.

Морфологія поверхні АМС безпосередньо впливає на їхні корозійні властивості. У [35] подано результати досліджень аморфних стрічок $\text{Fe}_{84}\text{Mo}_2\text{B}_8\text{Si}_2\text{P}_4$. Морфологію поверхні вихідних і відпалених при $T = 593$ К сплавів досліджено методом атомно-силової мікроскопії (рис. 2). Значення параметрів середньої шорсткості до і після відпалювання становить ~ 0.04 та ~ 0.02 , відповідно, тобто відпалений сплав має гладкішу поверхню порівняно з вихідним. Такий результат є наслідком скорочення середньої міжатомної відстані аморфної структури. Оскільки стійкість до корозії сильно залежить від якості поверхні матеріалу, то можна зробити висновок, що

збільшення стійкості до корозії обумовлена поліпшенням гладкості поверхні та композиційної однорідності.

У [36] досліджено вплив морфології поверхні та хімічного складу поверхневих шарів вихідних і відпалених $\text{Fe}_{76,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{13,8}\text{B}_{6,1}$ сплавів на їхню електрохімічну поведінку у нейтральному розчині боратного буфера, і 1 М розчині H_2SO_4 . Доведено, що утворення щільної оксидної плівки в процесі загартування та відпалювання призводить до самостійної пасивації поверхні стрічки в буферному розчині. Захисні властивості плівки поліпшуються зі зменшенням зерен, що утворюють у процесі термічної обробки на поверхні та в аморфній матриці сплавів, а також за рахунок підвищення однорідності поверхні. З'ясовано, що процес пасивації в обох розчинах відбувається легше зі збільшенням концентрації кремнію в поверхневих шарах аморфних стрічок.

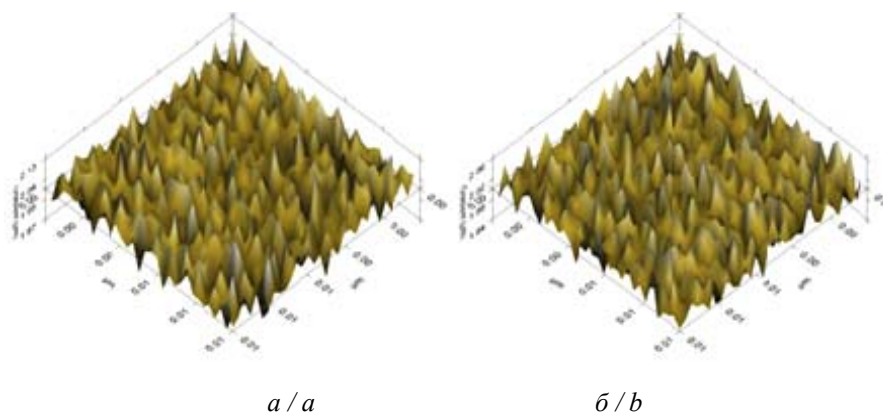


Рис. 2. АСМ – зображення поверхні АМС $\text{Fe}_{84}\text{Mo}_2\text{B}_8\text{Si}_2\text{P}_4$:
a – вихідна; *b* – відпалена при 593 К протягом 600 с [35].

Fig. 2. AFM-image of the surface of the $\text{Fe}_{84}\text{Mo}_2\text{B}_8\text{Si}_2\text{P}_4$ AMA:
a – initial; *b* – annealed at 593 K for 600 s [35].

Наногеоетрія поверхні також змінюється внаслідок механічних деформацій аморфних матеріалів. Для крихкої аморфної стрічки $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ [37] методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) досліджена морфологія поверхні внаслідок її розтягу. Під час розтягування аморфної стрічки формуються порожнини з нанорозмірною структурою, які характерні для морфології поверхні аморфного матеріалу у разі деформації (рис. 3).

Відстань смуг розтягу становить близько 150 нм і шореткість поперечної поверхні становить приблизно кілька десятків нанометрів. Відстань періодичних смуг в АМС $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ набагато більше, ніж у сплавах $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_5\text{Gd}_{10}$ (~50 нм) [38], $\text{Ni}_{42}\text{Cu}_5\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{21,5}\text{Al}_8\text{Si}_{3,5}$ (~60 нм) [39], $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ (~70 нм) [40], $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Tb}_{10}$ (~100 нм) [41]. Це свідчить про те, що розмір відстані напливів на зламі поверхні визначається чинниками: режими навантаження, склад матеріалу і механічними властивостями [37].

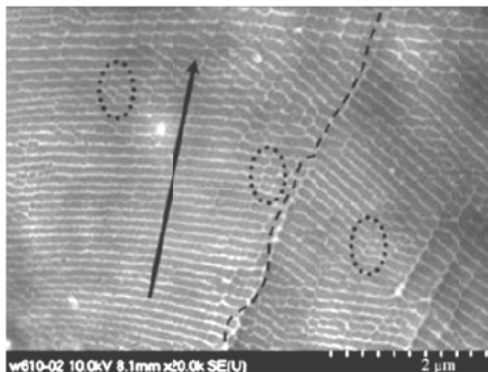


Рис. 3. СЕМ-зображення, де видно періодичний рисунок поблизу тріщини (стрілка показує напрям розповсюдження тріщини).

Fig. 3. SEM-image showing periodic striation pattern near to crack origin (arrow shows crack propagation direction).

Топологія поверхні аморфних сплавів також впливає на їхні магнітні властивості, зокрема у [42] досліджено вплив мікроструктурних і поверхневих морфологічних змін внаслідок відпалювання за $T = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 30 хв на м'які магнітні властивості $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$) сплавів. З одержаних результатів виявлено, що додавання Cr злегка знижувало середній розмір зерен $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ фази. Процес кристалізації нанозерен розпочинається на поверхні сплаву, а потім поширюється в об'єм матеріалу. АСМ результати виявили велику варіацію морфології поверхні густини і розмірів виступів вздовж площини стрічки через мікроструктурні зміни, спричинені термічним відпалом і різним вмістом Cr (рис. 4).

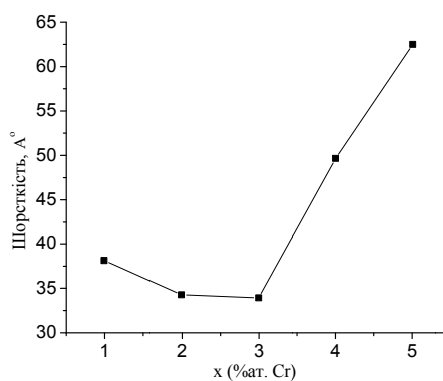


Рис. 4. Шорсткість поверхні $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$) відпалених при $T = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 30 хв.

Fig. 4. The surface roughness of $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$) annealed at $T = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 30 min.

Магнітні властивості нанокристалізованих зразків помітно поліпшили шляхом правильної термічної обробки, зокрема збільшенням магнітної проникності та зменшенням коерцитивності, яке, ймовірно, пов'язане з утворенням нанорозмірної фази (див. табл.).

Таблиця

Магнітні характеристики вихідних і відпалених при $T = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 30 хв сплавів

Table

Magnetic characteristics of the initial and annealed at $T = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 30 min alloys

Зразок	Вихідні			Відпалені		
	μ_i	μ_{\max}	H_c (Oe)	μ_i	μ_{\max}	H_c (Oe)
x =1	832	16,2	0,188	11,8	28,0	0,044
x =2	980	12,0	0,070	13,0	40,1	0,02
x =3	950	11,9	0,210	23,0	50,5	0,028
x =4	850	15,0	0,067	11,0	22,1	0,047
x =5	856	16,0	0,188	12,2	19,0	0,051

Аморфні та нанокристалічні металеві сплави є перспективними матеріалами для реакції виділення водню з лужних водних розчинів, оскільки вони володіють підвищеною стійкістю до корозії і досить доброю каталітичною активністю [43, 44]. Активність електрокаталітичних матеріалів, зазвичай, покращують або за допомогою синергетичного ефекту електрокаталітичних компонентів сплаву, або за рахунок збільшення площі поверхні електрода [44, 45]. У [46] виявили каталітичні властивості сплавів $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$, $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Mo}_2$ і $\text{Zr}_{73,22}\text{Ti}_{19,71}\text{Cu}_{1,24}\text{Fe}_{5,83}$ для реакції виділення водню. Ці сплави досліджували різними обробками: полірування, кислотне травлення, анодне окиснення. Найменш стійкий до корозії сплав $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$, виявив найбільшу активність для виділення водню у відполірованому стані і у разі незначної поверхневої попередньої обробки. Найбільш корозійностійкий сплав, $\text{Zr}_{73,22}\text{Ti}_{19,71}\text{Cu}_{1,24}\text{Fe}_{5,83}$, виявив найменшу активність для виділення водню у відполірованому стані, і значно ліпшу каталітичну активність при анодному окисненні в лужному середовищі цього сплаву. СЕМ-аналіз довів, що поверхня полірованого сплаву $\text{Zr}_{73,22}\text{Ti}_{19,71}\text{Cu}_{1,24}\text{Fe}_{5,83}$ не була повністю гомогенна і містила кілька маленьких агрегатів розміром 3-14 мкм, які були міцно впроваджені і наявні у всій товщині стрічки (рис. 5). Активація поверхні за допомогою кислотного травлення знижує стійкість до корозії сплаву $\text{Zr}_{73,22}\text{Ti}_{19,71}\text{Cu}_{1,24}\text{Fe}_5$.

Значною мірою кислотна обробка сплавів $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Mo}_2$ і $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ була ефективнішою для виділення водню і не змінила корозійні властивості цих сплавів. За допомогою СЕМ-досліджень виявили, що після кислотної обробки (1 М HF/1 М HNO_3) протягом 1 хв сплаву $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Mo}_2$ шорсткість поверхні збільшується. Коли час обробки збільшили до 10 хв, то отримали шорстку поверхню з тонкою пористою структурою. Очевидно, що кислотна активація поліпшила активність сплаву за рахунок збільшення його ефективної площі поверхні і створюючи більшу кількість ділянок для адсорбції водню. Отже, пориста поверхня призводить до збільшення густини струму.

СЕМ аналіз обробленого кислотою сплаву $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ виявив, що поверхня є високо шорсткою і численні дрібні порожнини утворюють пористу структуру, тому збільшується площа поверхні електрода порівняно з відполірованою поверхнею цього сплаву. Збільшення шорсткості цього сплаву є результатом селективного розчинення P зі сплаву. Пориста структура сплаву $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ спричиняє більшу активність виділення водню для цього сплаву.

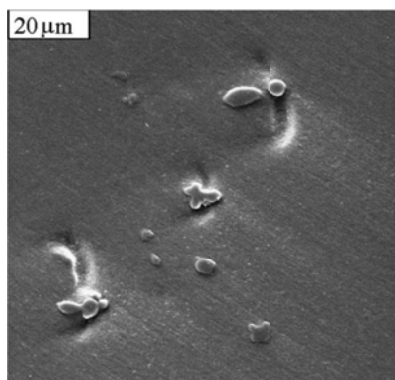


Рис. 5. СЕМ-зображення поверхні полірованого сплаву $\text{Zr}_{73,22}\text{Ti}_{19,71}\text{Cu}_{1,24}\text{Fe}_{5,83}$.

Fig. 5. SEM micrographs of the polished glassy $\text{Zr}_{73,22}\text{Ti}_{19,71}\text{Cu}_{1,24}\text{Fe}_{5,83}$ electrode surface.

Висновки

Наногеометрія поверхні або шорсткість є важливою характеристикою аморфних матеріалів і визначає їхні експлуатаційні властивості, зокрема зносостійкість, контактну жорсткість, корозійну стійкість та інші функціональні характеристики поверхні. Морфологія поверхні АМС залежить від багатьох чинників, а саме методу синтезу аморфних сплавів, їхнього композиційного складу чи модифікації АМС. Для аморфних сплавів є відмінності в топографії поверхні між контактним і зовнішнім боком аморфної стрічки зумовлені термодинамікою виробничого процесу, а також шорсткістю поверхні барабана та його дефектів. Унаслідок термічного відпалювання аморфних сплавів шорсткість поверхні, зазвичай, змінюється. Температурне відпалювання аморфних стрічок при температурах нижче температури кристалізації сприяє істотним покращенням їхніх властивостей, що пов'язано з тим, що АМС є термодинамічно нестабільними і температурна обробка таких сплавів супроводжується структурною релаксацією, спрямованою на досягнення стабільнішої структури.

Наногеометрія поверхні АМС визначає їхні фізико-хімічні властивості, зокрема механічні, магнітні, каталітичні тощо. Стійкість до корозії сильно залежить від якості поверхні матеріалу. Тож для збільшення стійкості до корозії АМС мають володіти більш гладкою поверхнею.

Магнітні та каталітичні властивості АМС помітно поліпшують шляхом правильної термічної обробки, за якої можна контролювати шорсткість поверхні та розмір нанофази.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Botta W.J., Berger J.E., Kiminami C.S., Roche V., Nogueira R.P., Bolfarini C.* Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys // *J. Alloys Compd.* – 2013. – Vol. 586. – P. S105–S110 (<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.009>).
2. *H.M.M.N. Hennayaka, Ho S. Lee, S. Yi* Surface oxidation of the Fe based amorphous ribbon annealed at temperatures below the glass transition temperature // *J. Alloys Compd.* – 2015. – Vol. 618. – P. 269–279 (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.160>).
3. *Wang G., Huang Zh., Xiao P., Zhu X.* Spraying of Fe-based amorphous coating with high corrosion resistance by HVOF // *J. Manuf. Process.* – 2016. – Vol. 22. – P. 34–38 (<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2016.01.009>).
4. *Liu T., Shen H., Zhang T., Li W., Qin Ch., Zhang T.* Their fluence of hydrogen absorption on the electrical resistivity and mechanical properties of Zr-based amorphous alloy // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2013. – Vol. 365. – P. 27–32 (<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.01.032>).
5. *Koga G.Y., Nogueira R.P., Roche V., Yavari A.R., Melle A.K., Gallegod J., Bolfarini C., Kiminami C.S., Botta W.J.* Corrosion properties of Fe–Cr–Nb–B amorphous alloys and coatings // *Surf. Coat. Tech.* – 2014. – Vol. 254. – P. 238–243 (<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.022>).
6. *Kramer M.J., Mecco H., Dennis K.W., Vargonova E., McCallum R.W., Napolitano R.E.* Rapid solidification and metallic glass formation – Experimental and theoretical limits // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2007. – Vol. 353. – P. 3633–3639 (<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.172>).
7. *Носенко В.К.* Аморфні та нанокристалічні сплави для приладобудування і енерго-ефективних технологій // *Вісн. НАН України.* – 2015. – № 4. – С. 68–79.
8. *Ковбуз М., Герцик О., Бойчишин Л., Котур Б.* Електрокаталітичні властивості аморфних металевих сплавів на основі заліза та алюмінію // *Праці НТШ. Хімія і Біохімія.* – 2013. – Т. 33. – С. 64–74 (http://nbuv.gov.ua/UJRN/pntsh_him_2013_33_9).
9. *Öztürk S., Öztürk B., Erdemir F., Usta G.* Production of rapidly solidified Cu–Sn ribbons by water jet cooled rotating disc method // *J. Mater. Process. Tech.* – 2011. – Vol. 211. – P. 1817–1823 (<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2011.06.001>).
10. *Boichyshyn L., Hertsyk O., Kovbuz M., Pereverzeva T., Rudenko O., Nizameiev M.* Physico-mechanical properties of tape and bulk samples of amorphous alloys based on Fe // *Chem. Met. Alloys.* – 2016. – Vol. 9. – P. 48–53.
11. *Ковбуз М., Переверзева Т., Герцик О., Бойчишин Л., Котур Б., Носенко В.* Способи одержання нерівноважних металевих сплавів // *Праці НТШ Хім. науки.* – 2016. – Т. XLIV. – С. 49–56.
12. *Поперенко Л.В., Манько Д.Ю.* Прояв локалізованих електронних станів в оптичних властивостях аморфних і наноструктурованих металевих сплавів // *Реєстрація, збирання і обробка даних.* – 2010. – Т. 12(2). – С. 34–42.
13. *Назаров Ю.Ф., Шкілько А.М., Тихоненко В.В., Компанець І.В.* Методы исследования и контроля шероховатости поверхности металлов и сплавов // *Физическая инженерия поверхности.* – 2007. – Т. 5(3-4). – С. 207–216.
14. *Касияненко В.Х., Карбовский В.Л., Артемюк В.А., Карбовская Л.И., Смоляк С.С., Ключенко Л.П., Соболев А.И., Лозовой В.Е., Лукьяненко Ю.А., Носенко В.К.* Субшероховатость и морфологические особенности поверхности аморфного сплава Fe₈₂Si₄B₁₄ при термической обработке // *Наносистемы, наноматериали, нанотехнології.* – 2015. – Т.13(2). – С. 337–347.
15. *Popperenko L.V., Kravets V.G., Lysenko S.I., Vinnichenko K.L.* Optical properties of the modified structures of surface layers of amorphous metallic alloy ribbons // *Functional*

- Materials. – 2006. – Vol. 13(1). – P. 154–160.
16. *Paluga M., Švec P., Janičkovič D., Mraňko P., Conde C.F.* Surface morphology in amorphous Fe–Mo–Cu–B ribbon system // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2007. – Vol. 353. – P. 2039–2044 (<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.01.068>).
 17. *Bukowska A., Pietrusiewicz P., Zdrodowska K., Szota M.* The surface structural and mechanical properties of the amorphous $\text{Co}_{22}\text{Y}_{54}\text{Al}_{24}$ ribbon // *Adv. Sci. Technol.* – 2013. – Vol. 7(19). – P. 1–4 ([10.5604/20804075.1061775](https://doi.org/10.5604/20804075.1061775)).
 18. *Nabialek M.* Novel, Fe-based functional bulk amorphous materials obtained using suction casting method // *Inżynieria Materiałowa.* – 2014. – Vol. 35(2). P. 171–175.
 19. *Nabialek M.* Effect of rapid quenching on the copper wheel surface on the microstructure, surface development and microhardness of $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Nb}_1\text{Cu}_1\text{B}_5$ amorphous ribbons // *Inżynieria Materiałowa.* – 2014. – Vol. 35(2). – P. 176–178.
 20. *Мудрий С.І., Никуруй Ю.С.* Кристалізація аморфного сплаву $\text{Fe}_{73,7}\text{Nb}_{2,4}\text{Cu}_{1,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ під дією лазерного опромінення поверхні // *Фіз. хім. тв. тіла.* – 2010. – Т. 11(2). – С. 395–400.
 21. *Салій Я.П., Рувінський М.А., Никуруй Л.І.* Особливості розподілу нанооб'єктів на поверхні парофазних конденсатів напівпровідників IV-VI // *Фіз. хім. тв. тіла.* – 2016. – Т. 17(4). – С. 471–475.
 22. *Скурта Ю.Б.* Вплив відпалу на структуру поверхні плівок Ni_2MnGa // *Металлофиз. Новейшие технол.* – 2016. – Т. 38(9). – P. 1179–1194.
 23. *Su Yu-G., Chen F., Wu Ch.-Y., Chang M.-Hs.* Effect of surface roughness of chill wheel on ribbon formation in the planar flow casting process // *J. Mater. Process. Tech.* – 2016. – Vol. 229. – P. 609–613 (<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.10.014>).
 24. *Panda A.K., Manimaran M., Mitra A., Basu S.* AFM surface morphology and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Fe}_{71}\text{Nb}_{3,7}\text{Cu}_1\text{Al}_3\text{Mn}_{0,8}\text{Si}_{13,5}\text{B}_7$ ribbons // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – Vol. 235. – P. 475–486 (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.03.254>).
 25. *Czaja P., Maziarz W., Przewoźnik J., Żywczak A., Ozga P., Bramowicz M., Kulesza S., Dutkiewicz J.* Surface topography, microstructure and magnetic domains in Al for Sn substituted metamagnetic Ni–Mn–Sn Heusler alloy ribbons // *Intermetallics.* – 2014. – Vol. 55. – P. 1–8 (<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.07.001>).
 26. *Poperenko L.V., Kravets V.G., Lysenko S.I., Vinnichenko K.L.* Optical properties of surface layers of Co-based amorphous metallic alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2005. – Vol. 290–291. – P. 640–643.
 27. *Karolus M., Kwapuliński P., Chrobak D., Haneczok G., Chrobak A.* Crystallization in $\text{Fe}_{76}\text{X}_2\text{B}_{22}$ (X = Cr, Zr, Nb) amorphous alloys // *J. Mater. Process. Tech.* – 2005. Vol. 162–163. – P. 203–208 (<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.077>).
 28. *Chrobak A., Chrobak D., Haneczok G., Kwapuliński P., Kwolek Z., Karolus M.* Influence of Nb on the first stage of crystallization in $\text{Fe}_{86-x}\text{Nb}_x\text{B}_{14}$ amorphous alloys // *Mater. Sci. Eng. A* – 2004. – Vol. 382. – P. 401–406 (<https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.05.013>).
 29. *Zhang Y.R., Ramanujan R.V.* Microstructural observations of the crystallization of amorphous Fe–Si–B based magnetic alloys // *Thin Solid Films.* – 2006. – Vol. 505. – P. 97–102 (<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.10.016>).
 30. *Takahara Y., Narita N.* EXAFS and Mössbauer studies on local atomic structure in an amorphous Fe–B–Si alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2001. – Vol. 315. – P. 153–157 ([https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01203-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01203-5)).
 31. *Карбовский В.Л., Ильинский А.Г., Лепеева Ю.В., Загородний Ю.А.* Исследование процессов структурной релаксации поверхности аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ методом сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2012. – Т. 34(1). – С. 99–110.
 32. *Zhang Y.R., Ramanujan R.V.* The effect of niobium alloying additions on the crystallization

- of a Fe–Si–B–Nb alloy // *J. Alloys Compd.* – 2005. – Vol. 403. – P. 197–205 (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.05.019>).
33. *Paredes J.I., Prida V.M., Gorria P., Hernando B.* AFM investigations during the nanostructure formation in FeZrB alloys // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2007. – Vol. 353. – P. 883–887 (<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2007.01.023>).
 34. *Pon-On W., Winotai P., Tang I-M.* Nanocrystallization kinetics of amorphous Fe₈₁B_{13.5}Si_{3.5}C₂ magnetic ribbons // *Mater. Res. Bull.* – 2008. – Vol. 43. – P. 1004–1015 (<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.04.023>).
 35. *Han Y., Kong F.L., Han F.F., Inoue A., Zhu S.L., Shalaan E., Al-Marzouki F.* New Fe-based soft magnetic amorphous alloys with high saturation magnetization and good corrosion resistance for dust core application // *Intermetallics.* – 2016. – Vol. 76. – P. 18–25 (<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.05.011>).
 36. *Lad'yanov V.I., Eremina M.A., Zhdanova L.I., Lomaeva S.F., Krutkina T.G., Kanunnikova O.M.* The effect of the topography and chemical composition of the surface layers of FeCuNbBSi amorphous alloys on their electrochemical behavior // *Protection of Metals.* 2004. – Vol. 40(4). – P. 337–343 (<https://doi.org/10.1023/B:PROM.0000036954.17185.c8>).
 37. *Zhang K., Li X.* New fracture morphology of amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2008. – Vol. 18. – P. 383–387 ([https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60067-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60067-9)).
 38. *Pan D.G., Zhang H.F., Wang A.M., Wang Z.G., Hu Z.Q.* Fracture instability in brittle Mg-based bulk metallic glasses // *J Alloys Compd.* – 2007. – Vol. 438(1/2). – P. 145–149 (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.014>).
 39. *Shen J., Liang W.Z., Sun J.F.* Formation of nanowaves in compressive fracture of a less-brittle bulk metallic glass // *Appl. Phys. Lett.* 2006. – Vol. 89. – P. 121908(1–3) (<https://doi.org/10.1063/1.2356083>).
 40. *Wang G., Wang Y.T., Liu Y.H., Pan M.X., Zhao D.Q., Wang W.H.* Evolution of nanoscale morphology on fracture surface of brittle metallic glass // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. P. 121909(1–3) (<https://doi.org/10.1063/1.2354011>).
 41. *Xi X.K., Zhao D.Q., Pan M.X., Wang W.H., Wu Y., Lewandowski J.J.* Periodic corrugation on dynamic fracture surface in a brittle bulk metallic glass // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. – P. 181911(1–3) (<https://doi.org/10.1063/1.2374688>).
 42. *Le Anh-T., Chau N., Cuong N.D., The N.D., Kim Ch., Rhee J.-R., Lee H.* AFM study and magnetic properties on nanocrystalline Fe_{73.5-x}Cr_xSi_{13.5}B₉Nb₃Au₁ (x = 1~5) alloys // *J. Magn.* – 2006. – Vol. 11(1). – P. 43–50 (10.4283/JMAG.2006.11.1.043).
 43. *Mihailov L., Spassovand T., Bojinov M.* Effect of microstructure on the electrocatalytic activity for hydrogen evolution of amorphous and nanocrystalline Zr–Ni alloys // *Int. J. Hydrogen Energ.* – 2012. – Vol. 37. – P. 10499–10506 (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.042>).
 44. *Sequeira C.A.C., Santos D.M.F., Brito P.S.D.* Electrocatalytic activity of simple and modified Fe–P electrodeposits for hydrogen evolution from alkaline media // *Energy.* – 2011. – Vol. 36. – P. 847–853 (<https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.030>).
 45. *Rosalbino F., Maccio D., Angelini E., Saccone A., Delfino S.* Electrocatalytic properties of Fe–R (R = rare earth metal) crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis // *J. Alloys Compd.* – 2005. – Vol. 403. – P. 275–282 (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.075>).
 46. *Brookes H.C., Carruthers C.M., Doyle B.* The electrochemical and electrocatalytic behaviour of glassy metals // *J Appl. Electrochem.* – 2005. – Vol. 35. – P. 903–913 (10.1007/s10800-005-4726-5).

SUMMARY*Mariia-Olena DANYLIAK, Lidia BOICHYSHYN***FEATURES OF NANOGOMETRY OF THE AMORPHOUS METALLIC ALLOYS SURFACE
BRIEF OVERVIEW**

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Meфodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: lboichyshyn@yahoo.com*

Surface nanogeometry or roughness is an important characteristic of the amorphous alloys (AMA) and it determines their properties, in particular, wear resistance, contact rigidity, corrosion resistance, and other functional characteristics of the surface. The morphology of the AMA surface depends on many factors: the obtaining method of the amorphous alloys, their composition, or AMA modifications. So, for amorphous alloys there are differences in the surface topography between the contact and the outer side of the amorphous tape due to the thermodynamics of the production process, as well as the roughness of the drum surface and its defects. As a result of thermal annealing of amorphous alloys, surface roughness tends to change. Temperature annealing of amorphous tapes at temperatures below the crystallization temperature contributes to a significant improvement in their properties due to the fact that AMA is thermodynamically unstable and the temperature processing of such alloys is accompanied by structural relaxation aimed at achieving a more stable structure.

Nanogeometry of the AMA surface determines their physical and chemical properties: mechanical, magnetic, catalytic, and etc. So, the corrosion resistance strongly depends on the quality of the material's surface. Therefore, in order to increase the corrosion resistance, the AMA should have a smoother surface.

The magnetic and catalytic properties of the AMA significantly improve by proper heat treatment, because of controlled the surface roughness and size of the nanofaze.

Keywords: amorphous metallic alloys, nanocrystalline alloys, surface morphology, roughness.

Стаття надійшла: 22.06.2018.
Після доопрацювання: 21.09.2018.
Прийнята до друку: 28.09.2018.