

УДК 538.971

НАНОГЕОМЕТРИЯ ПОВЕРХНІ АМОРФНИХ СПЛАВІВ КОМПОЗИЦІЙНОГО СКЛАДУ $\text{Fe}_2\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{REM}_2$ ($\text{REM} = \text{Y, Gd, Tb, Dy}$)

Л. Бойчишин, М.-О. Даниляк, М. Партика

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

Методом атомно-силової мікроскопії (atomic force microscopy (AFM)) досліджено характеристики поверхні аморфних металевих сплавів (АМС) композиційного складу $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{REM}_2$ ($\text{REM} = \text{Y, Gd, Tb, Dy}$). Оцінено вплив легуючого рідкісноземельного металу (REM) та термічної обробки на параметри поверхні АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{REM}_2$. Показано, що часткова заміна атомів Fe на REM лише 2 ат. % у $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$ збільшує параметри шорсткості поверхні. Ізотермічний відпал досліджених $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{REM}_2$ за температури 798 К тривалістю 1 год в атмосфері повітря додатково підвищує параметри шорсткості поверхні внаслідок високотемпературного окиснення поверхні.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, рідкісноземельні метали, атомно-силова мікроскопія, шорсткість.

Аморфні металеві сплави (АМС) володіють покращеними фізичними та хімічними властивостями, порівняно зі звичайними кристалічними матеріалами [1–3]. Ці властивості формуються передусім унаслідок того, що в АМС відсутній дальній порядок у розміщенні атомів, а їхній термодинамічний стан є метастабільний і може зберігатися протягом великого проміжку часу за кімнатної температури [4].

Відомо, що властивості АМС залежать не тільки від їхнього хімічного складу, а й від умов їх приготування та подальшої обробки чи модифікації [5]. Варто зазначити, що однією з найважливіших характеристик матеріалів, яка визначає їх експлуатаційні властивості, зокрема, зносостійкість, контактну жорсткість, корозійну тривкість та інші функціональні характеристики поверхні, є наногіометрія поверхні або шорсткість [6]. Відомо [7], що вихідна шорсткість є наслідком технологічного процесу одержання аморфних сплавів. Шорсткість АМС формується поверхневими нерівностями, які виникають під час інжектування розплаву на охолоджену підкладку, з характерними розмірами нанометрового порядку по висоті до 100 нм і по площині – до 1000 нм. Наногіометрію поверхні визначають внутрішньою структурою твердого тіла, її дефектами, а також процесами взаємодій поверхні твердого тіла з навколишнім середовищем (окиснення, адсорбція тощо) [7]. Унаслідок відпалу параметри вихідної шорсткості, зазвичай, змінюються завдяки утворенню поверхневих шарів.

Мета нашої праці – дослідити зміни геометрії поверхні АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{REM}_2$, де $\text{REM} = \text{Y, Gd, Tb, Dy}$ після ізотермічного відпалу при $T = 798 \text{ K}$ методом атомно-силової мікроскопії.

Стрічки аморфних сплавів $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ та $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ з товщиною і шириною $(20-25)\cdot 10^{-6}$ м і $3\cdot 10^{-3}$ м, відповідно, отримано методом спінінгування розплаву в атмосфері гелію на мідному барабані зі швидкістю обертання близько 30 м/с. АМС виготовлено в Інституті металознавства ім. Г. В. Курдюмова НАН України [8].

Досліджено морфологічні характеристики поверхні вихідних та відпалених протягом 1 год в атмосфері повітря АМС за температур I-го фазового переходу. Для визначення температур фазових переходів використано метод диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) (рис. 1). Методом ДСК з'ясовано, що для сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ перший температурний максимум (T_{x1}) з'являється при 697 К, а для легованих сплавів його немає. Однак часткове заміщення атомів Fe на REM ($\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ та $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$) зумовлює виникнення другого температурного максимуму (T_{x2}) як й для нелегованого АМС, а також викликає появу третього максимуму (T_{x3}) в інтервалі температур 995...1008 К. Температури другого максимуму для усіх досліджених сплавів перебувають в інтервалі 798–811 К.

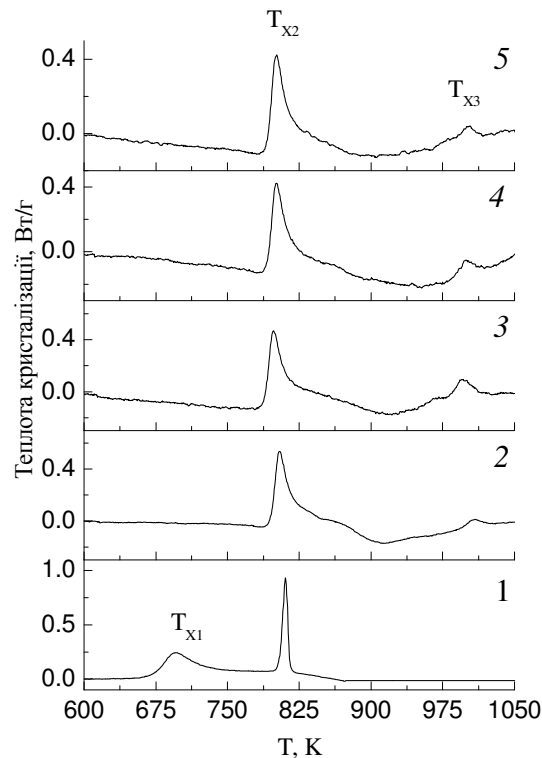


Рис. 1. ДСК-криві для сплавів Fe–Nb–B–REM з різними рідкісноземельними легуючими добавками: 1 - $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ (швидкість нагріву 10 К/хв)

Методом рентгенівської дифракції визначено, що під час нанокристалізації сплавів $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ та $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ утворюються наноструктури $\alpha\text{-Fe}$ і Fe_{23}B_6 з середнім розміром кристалів 15–19 нм [9].

Морфологію поверхні вихідних та відпалених АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{REM}_2$ ($\text{REM} = \text{Y, Gd, Tb, Dy}$) зразків досліджували методом атомно-силової мікроскопії (atomic force microscopy (AFM)) за допомогою скануючого зондового мікроскопа Solver P47-PRO. Сканування поверхні проводили в контактному і напівконтактному режимах роботи атомно-силового мікроскопа. Отримані АСМ-зображення опрацьовано за допомогою програмного модуля Nova [10].

На рис. 2 наведено топологію поверхонь вихідного та відпаленого $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$. Отже, поверхня вихідного сплаву має розвинутий рельєф, який характеризується утвореннями різної форми та висоти. Відпал АМС протягом 1 год в атмосфері повітря веде до ущільнення та диспергування поверхневих шарів [11].

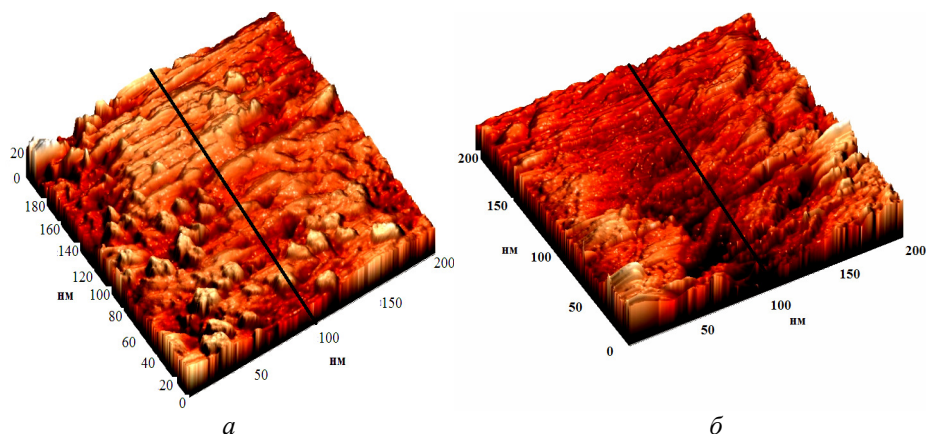


Рис. 2. 3D зображення поверхні вихідного (а) та відпаленого 1 год при $T_{x1} = 798 \text{ K}$ (б) АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$

На рис. 3 наведено вертикальний переріз при 100 нм для усіх досліджуваних сплавів уздовж лінії, яку зображено на рис. 2. Як бачимо з рис. 3, відпал практично не впливає на морфологію поверхні нелегованого сплаву. Відпал АМС легованого 2 ат. % Y спричиняє доокиснення та ущільнення поверхневих шарів, що приводить до їх спікання (рис. 3, а, б, крива 2). Мікрорельєф АМС легованого Гадолінієм внаслідок відпалу характеризується нерівностями з найпомітнішими перепадами висот від 10 до 25 нм (рис. 3, а, б, крива 3). Найбільший вплив чинить однодинний відпал на АМС, легований 2 ат. % Tb (рис. 3, а, б крива 4). Висота перерізу АМС різко зменшується від 40 нм до 10 нм.

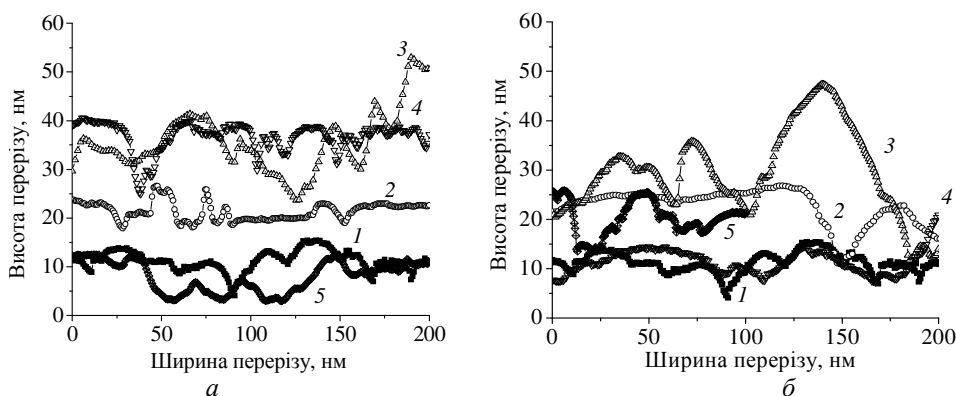


Рис. 3. Профіль вертикального перерізу (по лінії рис. 2) вихідних (а) та відпалених (б) АМС:
1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$

З аналізу АСМ-зображень для усіх досліджуваних сплавів отримано основні характеристики топології поверхні: середня шорсткість (R_a) та середньоквадратичне значення шорсткості (R_q), а також параметр асиметрії (R_{sk}). В табл. 1 наведено значення цих параметрів для вихідних та відпалених АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{REM}_2$ ($\text{REM} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$). Легування базового АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ лише 2 ат. % REM збільшує значення параметрів шорсткості поверхні.

Параметр асиметрії (R_{sk}) описує форму функції розподілу висот і заглиблень відносно середнього значення та характеризує ступінь фрактальності поверхні. Профіль з додатним коефіцієнтом асиметрії характеризується чіткими високими піками, тоді як профіль з від'ємним коефіцієнтом асиметрії характеризується глибокими впадинами на фоні гладкого плато [4]. Унаслідок температурного відпалу АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{REM}_2$, легованих рідкісноземельними металами, параметр асиметрії є від'ємним, тобто більша частина питомої площі перебуває нижче уявної нульової лінії. Як бачимо з табл. 1, найменше змінюються значення R_a та R_q сплаву легуваного 2 ат. % Tb. Однак значення R_{sk} , який характеризує фрактальність, є найбільшим за значенням. Тобто фрактальність поверхні АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ є найвищою серед усіх як вихідних, так і відпалених сплавів. Це можна пояснити диспергуванням та ущільненням структурних елементів оксидних шарів на поверхні.

На рис. 4, а наведено 2D-зображення вихідного АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$. Як бачимо, поверхня вихідного АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ (рис. 4, а) досить неоднорідна, на ній можна виділити зерна розмірами $\sim 20\text{--}23$ нм.

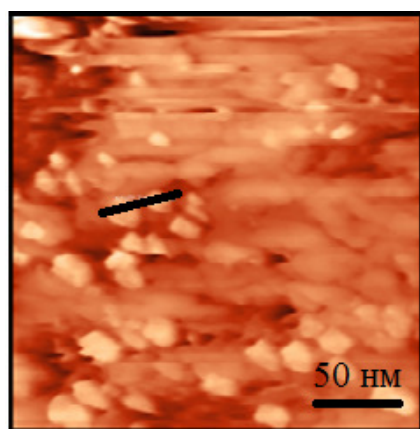
Використовуючи профіль поверхні АСМ-зображення (рис. 4, б), можна розрахувати можливість дифузії та адсорбції молекул, іонів, радикалів тощо у міжзерновий простір.

На рис. 5 наведено розподіл структурних одиниць на поверхні за розмірами для вихідних та відпалених АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{REM}_2$. З рисунка бачимо, що внаслідок термічної обробки розміри та кількість зерен на поверхні змінюються. Наприклад, на поверхні вихідного сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ максимальна кількість зерен має розмір $\sim 8\text{--}12$ нм, тоді як на поверхні відпаленого зразка розмір максимальної кількості нанотворень перебуває в інтервалі $21\text{--}24$ нм.

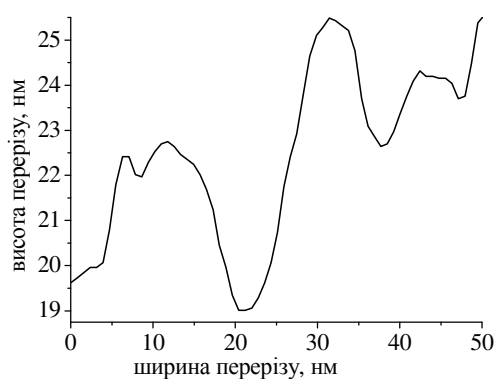
Таблиця 1

Характеристики поверхні вихідних (1) та відпалених (2) АМС

Склад АМС	Тип поверхні зразка	Шорсткість поверхні				R_{sk}	ΔR_{sk}
		R_a , нм	ΔR_a , нм	R_q , нм	ΔR_q , нм		
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	1	1,67	2,44	2,12	3,82	-0,71	0,09
	2	4,11		5,94		-0,62	
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	1	2,61	1,15	3,43	1,60	-0,46	0,11
	2	3,76		5,03		-0,57	
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	1	5,11	1,73	7,36	1,62	-0,42	0,09
	2	6,84		8,98		-0,33	
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	1	2,58	0,57	4,03	0,02	-1,74	0,93
	2	3,15		4,05		-0,81	
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	1	1,98	1,11	2,42	2,24	-0,36	0,24
	2	3,09		4,66		-0,60	



а



б

Рис. 4. а – 2D-зображення поверхні вихідного АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; б – вертикальний переріз (на рис. а профіль виділено відрізком)

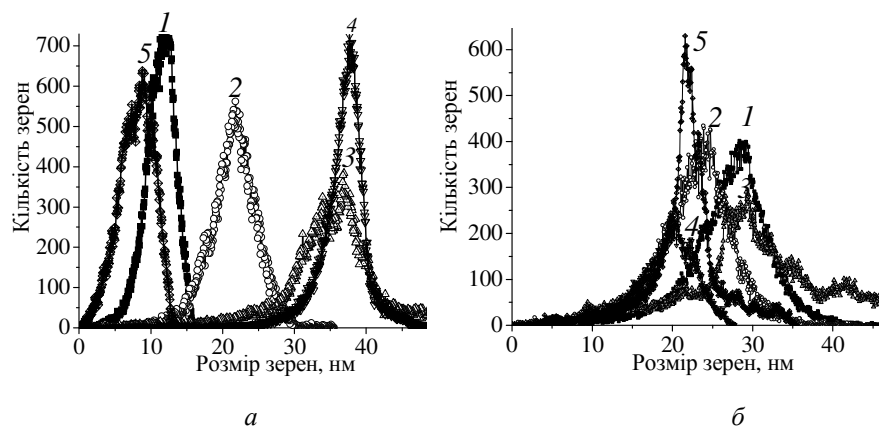


Рис. 5. Розподіл кількості зерен за розмірами на поверхні вихідних (а) та відпалених (б) АМС: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$

Інтегруючи криві, наведені на рис. 5, отримуємо кількість зерен на досліджуваній площі поверхні АМС (200×200 нм). Кількість зерен для усіх досліджуваних аморфних та нанокристалізованих сплавів становить ~ 3665 одиниць, однак розподіл за розмірами різний. Унаслідок відпалу відбувається поверхневе злиття зерен, їх кількість зменшується, а розмір росте. Варто зазначити, дані про морфологічний стан поверхні є важливими за прогнозування фізико-хімічних властивостей поверхні, зокрема каталітичних.

Отже, на основі досліджень методом атомно-силової мікроскопії та комп'ютерного опрацювання зображень визначено морфологію поверхні АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{REM}_2$ ($\text{REM} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$). З'ясовано, що легування рідкісноземельним металом базового сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ збільшує параметри шорсткості. За термічної обробки АМС параметри вихідної шорсткості збільшуються, оскільки відбувається кристалізація та високотемпературне доокиснення поверхні. Значення параметрів асиметрії для досліджених АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{REM}_2$ за термічної обробки свідчать про те, що у відпалених зразках відбувається перебудова оксидних поверхневих шарів, що відображається на кількості та розподілу за розмірами зерен.

Роботу виконано в межах науково-дослідної теми ОБ-16П (№ державної реєстрації 0115u003263), яку фінансувало Міністерство освіти та науки України.

1. Botta W. J., Berger J. E., Kiminami C. S. et al. Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys // *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 586. P. S105–S110.
2. Герцук О., Ковбуз М., Бойчишин Л., Переверзева Т. Вплив Ітрію на корозійну стійкість аморфного металевого сплаву Al–Gd–Ni // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2011. Вип. 52. С. 311–316.
3. 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 // *Advances in Science and Technology.* 2013. Vol. 7. N 19. P. 1–4.

4. Мудрий С. І., Никируй 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 // Фізика і хімія твердого тіла. 2010. Т. 11. № 2. С. 395–400.
5. Поперенко Л. В., Манько Д. Ю. Прояв локалізованих електронних станів в оптичних властивостях аморфних і наноструктурованих металевих сплавів // Реєстрація, зберігання і обробка даних. 2010. Т. 12. № 2. С. 34–42.
6. Назаров Ю. Ф., Шкілько А. М., Тихоненко В. В., Компанець И. В. Методы исследования и контроля шероховатости поверхности металлов и сплавов // Физическая инженерия поверхности. 2007. Т. 5. № 3, 4. С. 207–216.
7. Касияненко В. Х., Карбовский В. Л., Артемюк и др. Субшероховатость и морфологические особенности поверхности аморфного сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при термической обработке // Наносистемы, наноматеріали, нанотехнології. 2015. Т. 13. № 2. С. 337–347.
8. Носенко В. К. Аморфні та нанокристалічні сплави для приладобудування і енергоефективних технологій // Вісн. НАН України. 2015. № 4. С. 68–79.
9. Chrobak A., Nosenko V., Haneczok G. et al. Influence of rare earth elements on crystallization of $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb and Dy) amorphous alloys // J. Non-Cryst. Solids. 2011. Vol. 357. P. 4–9.
10. Модуль обработки изображений. Справочное руководство. М.: ЗАО “Нанотехнология-МДТ”, 2006.
11. Boichyshyn L. M., Danyliak M.-O. M., Kotur B. Ya. Surface structure and catalytic activity of amorphous and nanocrystalline metallic alloys Fe-Nb-B and Fe-Nb-B-Dy in alkaline solution // Proceeding of XV Ukrainian-Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications, simultaneously with 2nd NANOBIO-MAT conference – Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials. Lviv, Ukraine, 12–15 September 2016. P. 12.

NANOGEOMETRY OF SURFACE OF THE $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{REM}_2$ (REM = Y, Gd, Tb, Dy) AMORPHOUS ALLOYS

L. Boichyshyn, M.-O. Danyliak, M. Partyka

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

By atomic force microscopy (AFM) method have been investigated characteristics of surface of the $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{REM}_2$ (REM = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous metallic alloys (AMA). The influence of the alloying rare earth element (REM) and heat treatment on parameters of the surface $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{REM}_2$ AMA was evaluated.

The main characteristics of surface amorphous alloys: average roughness (R_a) and root mean square roughness (R_q), and parameter of the asymmetry (R_{sk}) were obtained.

The replacing of 2 at. % of Fe atoms by REM basic AMA $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ increase parameters of the roughness was established. Due nucleation and growth of nanocrystals during crystallization and oxidation surface, isothermal treatment (lasting 1 hour in air) of the examined $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{REM}_2$ AMA increase initial characteristics of the roughness too. The values parameters of the asymmetry of the investigated $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{REM}_2$ AMA after isothermal treatment indicate that the annealed samples are no restructuring.

Key words: amorphous metallic alloys, rare earth metals, atomic force microscopy, roughness.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2016
Прийнята до друку 04.01.2017