УДК 54-161+544.653.22

https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2022.70.128

Оксана ГЕРЦИК<sup>1</sup>, Мирослава КОВБУЗ<sup>1</sup>, Наталія ПАНДЯК<sup>2</sup>, Мирослава ТАШАК<sup>3</sup>

# ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ НА МЕТАЛАХ

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна, e-mail: o hertsyk@yahoo.com

<sup>2</sup>Національний лісотехнічний університет України, вул. Генерала Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна

<sup>3</sup>Національний університет «Львівська політехніка», вул. Степана Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

Практичне використання металевих сплавів, зокрема аморфних, часто зумовлює необхідність створення на їхніх поверхнях багатофункціональних покрить різної природи та призначення.

3'ясовано, що проблема створення оптимальних покриттів  $\epsilon$  складною і потребує грунтовного вивчення у кожному конкретному випадку.

За результатами електрохімічних досліджень проведено порівняльну оцінку реакційної здатності аморфних сплавів на основі заліза, кобальту та алюмінію у водному розчині натрій хлориду.

Проаналізовано основні вимоги для отримання оптимальних результатів нанесення захисних покриттів на кристалічних та аморфних поверхнях.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, поверхневі покриття, оксидні шари.

#### Вступ

Динаміка розвитку сучасної техніки пов'язана зі збільшенням кількості електронного обладнання, що призводить до зростання електромагнітного випромінювання (ЕМВ) у навколишнє середовище. ЕМВ негативно впливає на здоров'я людини, створює проблеми під час роботи різного обладнання, загрожує інформаційній безпеці. Для захисту людини від електромагнітного випромінювання можна застосовувати композиційні покриття. Такі матеріали мають знайти широке використання для вирішення проблем екранування приміщень, обладнання, у військовій і медичній галузі. Сьогодні, крім захисту людей та електронного обладнання від впливу електромагнітних полів, потрібно забезпечити безперебійне функціонування засобів бездротового зв'язку. Доцільно зазначити, що найбільш небезпечними для людини є магнітні поля наднизької частоти (гармонік та інтергармонік), а також електромагнітні випромінювання ультрависоких частот, які притаманні засобам бездротового зв'язку та радіотехнічним. Найпоширеніший захист від ЕМВ виконують

зазвичай за допомогою спеціальних екранів на основі композиційних матеріалів [1]. Нанокристалічні металеві сплави дають змогу створювати нові композиційні матеріали з унікальними характеристиками [2–5].

Використання нанокристалічних металевих сплавів у композитних матеріалах допоможе вирішити низку важливих завдань, а саме, поєднання явища розсіювання електромагнітних хвиль, магнітних і діелектричних втрат, що дає змогу варіювати властивостями таких захисних матеріалів у широкому діапазоні частот. Для захисних матеріалів, враховуючи феромагнітні властивості заліза, найчастіше використовують магнітні наночастинки оксидів заліза, зокрема магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [4].

Захисні пристрої існують у вигляді екранів, яким так само необхідні захисні покриття від контактів з агресивним середовищем, в якому вони використовуються. Середовища можуть бути газові та рідинні, що зумовлює їх активне корозійне руйнування. Однак, застосування захисних покриттів рекомендується у тих випадках, коли це економічніше, ніж використання корозійнотривких матеріалів. Проблема створення оптимальних захисних покриттів є складною і потребує грунтовного вивчення.

Основні вимоги для отримання оптимальних результатів нанесення захисних покриттів.

- 1. Дослідження геометричних форм поверхні перед нанесенням покриття.
- 2. Відомості про фізико-механічні властивості композиції метал-покриття.
- 3. Випробовування міцності адгезії одразу після нанесення покриття.
- 4. Використання різноманітних методів контролю нанесення і функціональності покриття залежно від умов експлуатації виробу.

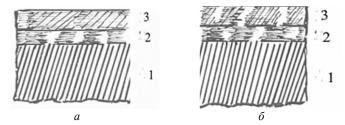
Надійність функціональних покрить залежить від підготовки поверхні матеріалу, забезпечується правильним вибором типу і співвідношення компонентів електроліту, а також вибором відповідних умов формування покриття. Однак незалежно від призначення, загальною вимогою, якій мають відповідати усі покриття, є надійне зчеплення з поверхнею матеріалу підкладки. Важливою є також максимально рівномірна товщина на різних ділянках (виступах і заглибленнях), тому що товщина покриття, практично, визначає термін його захисної дії. Також покриття мають характеризуватися мінімальною швидкістю розчинення навіть у найбільш агресивних середовищах, в яких вони працюють [6].

Причиною руйнування матеріалу найчастіше  $\epsilon$  пористість захисних шарів. У практиці формують багатошарові покриття, в яких відбувається перекриття пор щільним наступним шаром (рис. 1, a), а у випадку (рис. 1,  $\delta$ ) пори нижнього шару перекриваються суцільними ділянками верхнього шару. Завдяки цьому багатошарові покриття набагато щільніші порівняно з моношаровими навіть за однакової товщини покриття.

Основний матеріал, який потребує захисту у зв'язку з широким застосуванням у різних агресивних середовищах, — сталь. Але не всі захисні матеріали можуть адсорбуватися безпосередньо на сталі і, відповідно, мати з її поверхнею достатнє зчеплення. Використовуються проміжні шари, які забезпечують ліпше зчеплення. Багатошарові покриття також застосовують у випадку, коли матеріали покриття та підкладки не повинні контактувати.

Високі функціональні можливості у деталей приладобудування виявляються через утворення на їхніх поверхнях не одного, а багатьох тонких покриттів, сумісний вплив яких викликає певний синергетичний ефект, чим помітно підвищує

ефективність і продуктивність таких захисних шарів. Найчастіше використовують мультифункціональні багатошарові покриття в оптичному приладобудуванні.



**Рис. 1.** Захисні шари, створені продуктами окиснення металу в агресивному середовищі: I-поверхня металу; 2-первинний нещільний оксидний шар; 3-наступний оксидний шар: a- щільний;  $\delta$ -пористий.

**Fig. 1.** Protective layers created by metal oxidation products in aggressive environments: *I*-metal surface; *2*-primary loose oxide layer; *3*-next oxide layer: *a*- dense; *b*-porous.

Сучасний стан розвитку мікро- та макротехніки стимулює пошук можливості використання нових високоефективних матеріалів [7, 8], у тім числі аморфних металевих сплавів, які, наприклад, за рівнем магнітних властивостей перевищують у кілька разів кристалічні аналоги. Використання наноматеріалів [9–13] у складі композитів для підвищення ефективності захисного покриття від впливу електромагнітного випромінювання (ЕМВ), або з підвищеною каталітичною здатністю термостабільністю перевершують властивості кристалічних прецизійних сплавів. Наприклад, магнітопроводи з нанокристалічного сплаву  $Fe_{73,6}Cu_{1,0}Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{1,2}$  використовують для виготовлення електролічильників, індукційних магнітометрів у геології та для досліджень космічного простору. Сплав з дещо іншим співвідношенням компонентів  $Fe_{73}Cu_{1,0}Nb_3Si_{15,8}B_{12}$  використовується у трансформаторах імпульсних джерел живлення.

Особливості наноструктурованих матеріалів, зокрема аморфних металів і сплавів,  $\epsilon$  підставою для застосування їх у медицині для протезування, що потребу $\epsilon$  подальшого пошуку й удосконалення.

### Особливості поверхні аморфних металевих сплавів

У випадку промислового використання аморфних металевих сплавів (АМС) на основі металів перемінної валентності з різними легуючими елементами особливу увагу треба звернути на елементний склад поверхні готових виробів, який суттєво може відрізнятися від кількісного складу вихідної шихти, що залежить від природи компонентів і технології надшвидкого охолодження розплаву (НШОР). Різниця елементного складу на поверхні і в об'ємі аморфного сплаву зумовлена також можливим утворенням поверхневих хімічних сполук, зокрема оксидів [14–18].

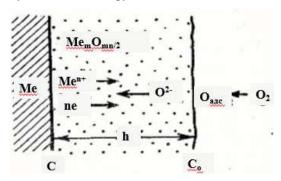
Для вирішення проблеми захисту потрібно розділяти внески поверхневих і об'ємних ефектів у фізико-хімічні властивості наноматеріалів. Дослідження в цьому напрямі проводять на ізольованих кластерах, що містять від двох до кількох сотень атомів, а також на малих частинках розміром більшим за 1 нм, що є безпосереднім предметом нанофізичних досліджень [19–20]. Змінюючи компонентний склад наноматеріалів, їхні фізико-хімічні властивості також можна змінювати.

Особливості (швидкість охолодження і контакт розплаву з атмосферою) під час технологічного процесу виробництва аморфних стрічок на основі Fe зумовлюють різницю між їх контактною та зовнішньою поверхнями, які формуються безпосередньо у миттєвому контакті з поверхнею охолоджуючого елемента і повітрям чи інертним газом [21–23].

Застосовуючи метод атомно-силової мікроскопії та відповідного програмного забезпечення, оцінюють наногеометрію контактної та зовнішньої поверхонь АМС, які синтезовані методом НШОР. Морфологія поверхні здебільшого визначає активність процесів на межі фаз.

#### Оксидні шари на поверхні АМС

Найчастіше продукти газової корозії або окиснення у рідинному агресивному середовищі залишаються у вигляді поверхневого шару чи плівки, що гальмує корозійний процес, ускладнюючи дифузію кисню до металевої поверхні (рис. 2).



**Рис. 2.** Схема двостадійного процесу утворення оксидного шару на поверхні металу в агресивному середовищі: Ме – метал або сплав; приповерхневий оксидний шар (h); окиснюючий реагент (наприклад, O<sub>2</sub>) поверхневих захисних оксидних.

Fig. 2. Scheme of a two-stage process of oxide layer formation on the metal surface in an aggressive environment: Me – metal or alloy; near-surface oxide layer (h); oxidizing reagent (eg O<sub>2</sub>).

Оксидні плівки утворюються двостадійно:

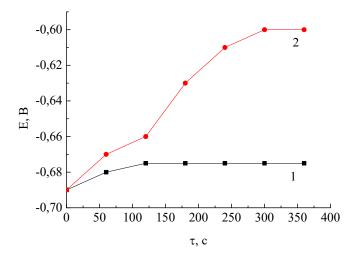
перша стадія – адсорбція окиснювального агента, наприклад, оксигену, на поверхні металу;

друга стадія — хімічна взаємодія: —  $mMe + mn/2 O_2 = Me_mO_{nm/2}$ 

Захисні шари бувають:

- 1) тонкі, невидимі товщиною до 40 нм;
- 2) середні кольорові товщиною 40–500 нм;
- 3) видимі товщиною понад 500 нм.

Захисні властивості оцінюють за швидкістю окиснення металу, формування шару та тривалістю його дії. Умовою суцільності покриттів вважається випадок, коли молекулярний об'єм оксиду, на поверхні металу, більший, ніж об'єм металу, що вступив у реакцію окиснення, тобто прореагував з утворенням цього оксиду. Коли шар суцільний, то сформоване якісне покриття (рис. 3, крива 1).



**Рис. 3.** Кінетика росту оксидно-гідроксидних покриттів на поверхні АМС  $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$  у 0,5 М водному розчині NaCl при T=293 К: *1*-щільних, *2*-пористих.

**Fig. 3.** Kinetics of growth of oxide-hydroxide coatings on the surface of AMA  $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$  in 0.5 M aqueous NaCl solution at T = 293 K: *1*-dense, *2*-porous.

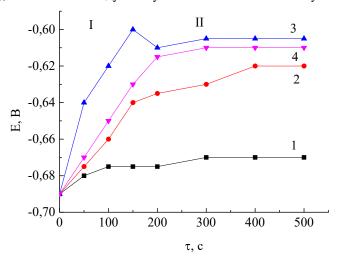
Нещільне покриття зумовлює рихлість, неоднорідність шару (рис. 3, крива 2). Ріст пористого (незахисного) шару характеризується тим, що окисник легко потрапляє через нього до поверхні металу й окиснює його. Процес лінійного росту шарів описується кінетичним законом тому, що швидкість корозії контролюється хімічною реакцією утворення оксиду на поверхні металу, де постачання кисню з навколишнього середовища не обмежується (рис. 4, криві 2,3,4, область I).

Суцільні шари оксидів, без механічних дефектів і міцно зв'язані з металом, є захисними, тому що ускладнюють дифузію кисню до поверхні металу через поверхневий щільний оксидний шар. Простежується самогальмування процесу, зменшення швидкості корозії з потовщенням плівки (рис. 4, область ІІ). Окиснення поверхні металу відбувається у дифузійній області. Між першою та другою областями простежується змішана кінетика окиснювального процесу, тобто дифузійнокінетичний контроль процесу окиснення металу, коли швидкість росту плівки контролюється швидкістю хімічної реакції та швидкістю дифузії. Концентрація  $O_2$  на внутрішній поверхні плівки не дорівнює нулю. В цьому випадку підвищується ймовірність передачі кисню від поверхневих оксидів до граничних з металевою поверхнею.

Здебільшого початкова швидкість окиснення залежить від природи металевої композиції, тобто елементного складу вихідної шихти в ат.% (рис. 5).

 $\epsilon$  пояснення, що на поверхні сплаву утворюється захисний оксидний шар легуючих елементів, який ускладнює дифузію й окиснення основного металу. У випадку складнолегованих аморфних сплавів такий підхід до пояснення активності поверхні в окиснювальних процесах  $\epsilon$  суттєвим. За цією теорією легуючий компонент  $\epsilon$  має задовольняти такі основні вимоги:

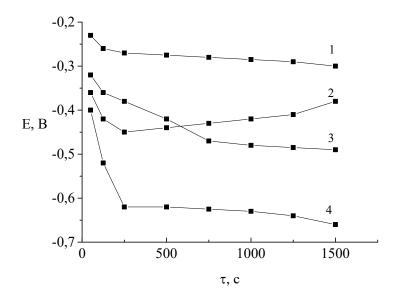
1) оксид легуючого компонента має утворювати захисний шар (відповідати умові суцільності), тобто об'єм оксиду має бути більшим за об'єм металу  $V_{\text{ок}}/V_{\text{Me}*} > 1$ ;



**Рис. 4.** Зміна вільного потенціалу зовнішньої поверхні стрічки АМС  $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$  у 0,5 М водному розчині NaCl при T=293 К: I- у відсутності кисню, 2- у контакті з повітрям, 3-(2) з 1 М КМnO4, 4-(1)-з 1 М КМnO4.

**Fig. 4.** Change in the free potential of the outer surface of the AMA tape 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> in 0.5 M aqueous NaCl solution at T = 293 K: *I*- in the absence of oxygen, 2 - in contact with air, 3 - (2) with 1 M KMnO<sub>4</sub>, 4 - (1) - with 1 M KMnO<sub>4</sub>.

- 2) оскільки легуючий компонент захищає сплав своїм оксидом, то він має мати більшу спорідненість із киснем, ніж основний метал;
- 3) розмір іонів легуючого компонента має бути меншим за розмір іонів основного металу, тобто  $r_i^* < r_i$ . Менший радіус іона легуючого компонента порівняно з іоном основного металу зумовлює більший коефіцієнт дифузії в сплаві, що може забезпечити переважний вихід іонів компонента на поверхню сплаву, і отже, переважне утворення оксиду легуючого компонента. Менший радіус іона легуючого компонента зумовлює утворення оксиду з відповідними меншими параметрами, який чинить більший опір дифузії крізь нього, отже, більше гальмує окиснення основного металу. Наведені величини йонних радіусів металів (табл. 1) підтверджують, що йонний радіус легуючих металевих компонентів сплаву дещо менший за йонний радіус заліза;
- 4) легуючий компонент має утворювати оксид із високим електричним опором для того, щоб унеможливити зустрічну дифузію йонів металу, електронів та йонів кисню;
- 5) енергія утворення оксиду легуючого компонента має бути більшою за енергію утворення оксиду основного компонента (табл. 2). Ця умова забезпечує термодинамічну тривкість оксиду легуючого компонента в присутності металу основного компонента.



**Рис. 5.** Зміна вільного потенціалу зовнішньої поверхні стрічки AMC I- Al<sub>87.0</sub>Y<sub>5.0</sub>Ni<sub>8.0</sub>, 2- Fe<sub>73.6</sub>Cu<sub>1,0</sub>Nb<sub>2,4</sub>Si<sub>15,8</sub>B<sub>1,2</sub>, 3- 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>, 4- Co<sub>75,5</sub>Fe<sub>4,2</sub>Si<sub>6,0</sub>B<sub>16,3</sub> y 0,5 M водному розчині NaCl, T=293 K.

**Fig. 5.** Change of free potential of the outer surface of the AMA tape  $I-Al_{87.0}Y_{5.0}Ni_{8.0}$ ,  $2-Fe_{73,6}Cu_{1,0}Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{1,2}$ ,  $3-Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ ,  $4-Co_{75,5}Fe_{4,2}Si_{6,0}B_{16,3}$  in 0,5 M aqueous solution of NaCl, T=293 K.

### Таблиця 1

### Величини йонних радіусів

#### Table 1

### Values of ionic radii

Іон металу	Fe <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Mo <sup>4+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Nb <sup>5+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Y <sup>3+</sup>
Іонний радіус, пм	74	69	62	72	69	69	51	89

### Таблиця 2

#### Теплоти утворення оксидів

### Table 2

#### Heat formation of oxides

Оксид	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FeO	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Теплота утворення, кДж/моль	804,3	1121,0	270,1	1680,0	1140,2

Найліпше зберігають метал шари середньої товщини (достатньо тонкі, щоб не було великих внутрішніх напруг, але достатньо товсті, щоб загальмувати дифузію кисню до металу), що формуються на рівній поверхні металу, міцні та пластичні, з високою адгезією до металу, мінімальною різницею коефіцієнтів лінійного розширення порівняно з металом.

#### Висновки

Розширення практичного використання багатокомпонентних металевих сплавів, зокрема аморфних, зумовлює необхідність створення на їхніх поверхнях багатофункціональних покрить різної природи та призначення. Проблема створення оптимальних покриттів складна і потребує вичерпного вивчення у кожному конкретному випадку.

Порівняння реакційної здатності аморфних сплавів різного складу виявило суттєвий вплив легуючих компонентів. Оксид легуючого компонента має утворювати суцільний захисний шар. Оскільки легуючий компонент захищає сплав своїм оксидом, то він має мати більшу спорідненість із киснем, ніж основний метал.

#### ЛІТЕРАТУРА

- Zhang H., Qiu Z., Wang H. Study on Material of Polymer-based Electromagnetic Shielding Composites. Mater. Phys. Chem. 2018. Vol. 1(28). P. 13–19. (https://doi.org/10.18282/mpc. v1i1.561).
- Davies H., Gibbs M. Amorphous Alloys. Handbook of Magnetism and Advanced Materials. London: John Wiley & Sons, 2007. 1801 p. (https://doi.org/10.1002/9780470022184. hmm401).
- 3. Nosenko A.V., Kyrylchuk V.V., Semen'ko M.P. et all. Soft magnetic cobalt based amorphous alloys with low saturation induction. J. Magn. Magn. Mat. 2020. Vol. 515. 167328. (https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167328).
- 4. Vasylyev M.O., Nosenko V.K., Shyvaniuk V.M., Halstian H.H., Zagorulko I.V. Magnetomechanical effects in amorphous ribbons. Metallofiz. i Noveish. Tekhnolog. 2020. Vol. 42(7). P. 949–962. (https://doi.org/10.15407/mfint.42.07.0949).
- 5. Jung J.-I., Risch M., Park S., Kim M.G., Nam G., Jeong H.-Y., Shao-Horn Y., Cho J. Optimizing nanoparticle perovskite for bifunctional oxygen electrocatalysis. Energy Environ. Sci. 2016. Vol. 9. P. 176–183. (https://doi.org/10.1039/C5EE03124A).
- Guo C., Zheng Y., Ran J., Xie F., Jaroniec M., Qiao S.Z. Engineering High-Energy Interfacial Structures for High-Performance Oxygen-Involving Electrocatalysis. Angew. Chem. Int. Ed. 2017. Vol. 56(29). P. 8539–8543. (https://doi.org/10.1002/anie.201701531).
- Gupta S., Qiao L., Zhao S., Xu H., Lin Y., Devaguptapu S.V., Wang X., Swihart M.T., Wu G. Highly Active and Stable Graphene Tubes Decorated with FeCoNi Alloy Nanoparticles via a Template - Free Graphitization for Bifunctional Oxygen Reduction and Evolution. Adv. Energy Mater. 2016. Vol. 6. P. 1601198. (https://doi.org/10.1002/aenm.201601198).
- 8. Xiao-Meng Liu, Xiaoyang Cui, Kamran Dastafkan, Hao-Fan Wang, Cheng Tang Recent advances in spinel-type electrocatalysts for bifunctional oxygen reduction and oxygen evolution reactions. J. Energy Chem. 2021. Vol. 53. P. 290–302. (https://doi.org/10.1016/j. jechem.2020.04.012).
- 9. Koninck M., Marsan B. Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> used as bifunctional electrocatalyst in alkaline medium. Electrochimica Acta. 2008. Vol. 53(23). P. 7012–7021. (https://doi.org/10.1016/j. electacta.2008.02.002)

- Abuzarova K., Korchuganova O. Nanosized Iron Oxyhydroxide: Properties, Application, Preparation. J. Phys.: Conf. Ser. 2020. Vol. 1534. P. 012002. (https://doi.org/10.1088/1742-6596/1534/1/012002).
- 11. Boichyshyn L.M., Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Pereverzeva T.H., Kotur B.Ya. Properties of amorphous alloys of Al–REM–Ni and Al–REM–Ni–Fe systems with nanocrystalline structure. Mat. Sci. 2013. Vol. 48(4). P. 555–559. (https://doi.org/10.1007/s11003-013-9537-y).
- 12. Boichyshyn L.M., Kovbuz M.O., Hertsyk O.M., Kotur B.Y., Nosenko V.K. Electrochemical corrosion of the Al<sub>87</sub>(Y,Dy)sNi<sub>8</sub> amorphous alloys. Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2012. Vol. 34(11). P. 1585–1593. (in Ukrainian).
- 13. *Miracle D.B.* The efficient cluster packing model an atomic structural model for metallic glasses. Acta Mater. 2006. Vol. 54(16). P. 4317–4336. (https://doi.org/10.1016/j.actamat. 2006.06.002)
- Sheng H.W., Luo W.K., Alamgir F.M., Bai J.M., Ma E. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. Nature. 2006. Vol. 439. P. 419–425. (https://doi.org/10.1038/nature04421).
- 15. Cheng Y.Q., Ma E. Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses. Prog. Mater. Sci. 2011. Vol. 56. P. 379–473. (https://doi.org/10.1016/j.pmatsci. 2010.12.002).
- Ma D., Stoica A.D., Wang X.L. Power-law scaling and fractal nature of medium-range order in metallic glasses. Nat. Mater. 2009. Vol. 8(1). P. 30–34. (https://doi.org/ 10.1038/ nmat2340).
- 17. Boichyshyn L., Danyliak M.-O., Partyka M. Nanogeometry of surface of the Fe<sub>82</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>14</sub>REM<sub>2</sub> (REM = Y, Gd, Tb, Dy) amourphous alloys. Visn. Lviv Univer. Ser. Chem. 2017. Vol. 58(2). P. 507–514 (in Ukrainian).
- 18. *Hennayaka H.M.M.N., Lee H.S., Yi S.* 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).
- Souza C.A.C., Ribeiro D.V., Kiminami C.S. Corrosion resistance of Fe–Cr-based amorphous alloys: An overview. J. Non-Crystal. Solids. 2016. Vol. 442. P. 56–66. (https://doi.org/ 10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.009).
- Xiang Li, Xu Zhao, Fang Lv, Fang Liu, Yuxin Wang Improved corrosion resistance of new Fe-based amorphous alloys. Intern. J. Modern Physics B. 2017. Vol. 31. P. 1744010. (https://doi.org/10.1142/S0217979217440106).
- Boichyshyn L.M., Hertsyk O.M., Lopachak M.M., Kovbuz M.O., Hula T.G., Pandyak N.L. Electrochemical properties of ternary amorphous alloys based on iron and cobalt in alkali solutions. Mater. Sci. 2020. Vol. 55(5). P. 703–709. (https://doi.org/10.1007/s11003-020-00361-w).
- 22. Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Hula T.H., Korniy S.A., Yezerska O.A., Pandiak N.L. Corrosion Resistance of Modified Amorphous Alloys Based on Iron in Sulfuric Acid. Mater. Sci. 2021. Vol. 56(6). P. 755–763. (https://doi.org/10.1007/s11003-021-00492-8).
- 23. Mogilny G.S., Shanina B.D., Maslov V.V., Nosenko V.K., Shevchenko A.D., Gavriljuk V.G. Structure and magnetic anisotropy of rapidly quenched FeSiB ribbons. J. Non-Cryst. Sol. 2011. Vol. 357. P. 3237–3244. (https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.05.015).

#### SUMMARY

## Oksana HERTSYK¹, Myroslava KOVBUZ¹, Natalia PANDIAK², Myroslava TASHAK³ FEATURES OF THE FORMATION OF SURFACE LAYERS ON METALS

<sup>1</sup>Ivan Franko Lviv National University, Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine e-mail: o hertsyk@yahoo.com

<sup>2</sup>Ukrainian National Forestry University, Gen. Chuprynka Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine

<sup>3</sup>Lviv Polytechnic National University, Stepana Bandery Str, 12, 79013 Lviv, Ukraine

The practical application of metal alloys, in particular amorphous ones, often necessitates the creation of multifunctional coatings of various nature and purpose on their surfaces.

The main requirements for obtaining optimal results of applying such coatings are as follows:

- 1. Understanding of the morphology of the surface before coating.
- 2. Information on the physical and mechanical properties of the metal-coating composition.
- 3. Testing of the adhesion strength immediately after coating.
- 4. The use of different methods of control of the application and functionality of the coating, depending on the operating conditions of the product.

The reliability of functional coatings also depends on the preparation of the surface of the material, as well as the choice of appropriate conditions for its formation. However, regardless of the purpose, a general requirement that all coatings must meet is a good adhesion to the surface of the substrate material. It is also important to ensure the uniform thickness in different areas (protrusions and depressions), because the thickness of the coating determines the longevity of its protective effect. Also, the coatings should have very low rate of dissolution even in the most aggressive environments in which they work.

Therefore, the problem of creating optimal coatings is complex and requires a comprehensive study in each specific case.

In the case of industrial use of amorphous metal alloys (AMA) based on transition metals with different alloying elements, special attention must be paid to the elemental composition of the surface of the finished products, which can differ significantly from the quantitative composition of the initial charge, which depends on the nature of the components and the applied protocol of ultra-fast cooling of the melt. The difference in the elemental composition on the surface and in the volume of the amorphous alloy is also due to the possible formation of surface chemical compound i.e. metal oxides.

The protective properties are evaluated by the speed of metal oxidation, the formation of a layer and the duration of its action. Comparative assessment of the reactivity of amorphous alloys  $Al_{87.0}Y_{5.0}Ni_{8.0}$ ,  $Fe_{73.6}Cu_{1.0}Nb_{2.4}Si_{15.8}B_{1.2}$ ,  $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ ,  $Co_{75.5}Fe_{4.2}Si_{6.0}B_{16.3}$ in an aqueous solution of sodium chloride was carried out using electrochemical studies.

The main requirements for obtaining optimal results of applying protective coatings on crystalline and amorphous surfaces have been analyzed.

Keywords: amorphous metal alloys, surface coatings, oxide layers.

Стаття надійшла: 15.06.2022. Після доопрацювання: 02.08.2022. Прийнята до друку: 30.09.2022.