Львівський національний університет імені Івана Франка
ВУЗ або наукова установа, де виконана робота

Міністерство освіти і науки України
Орган, до сфери управління якого належить установа

Львівський національний університет імені Івана Франка
Назва установи, де проводився захист дисертації

Міністерство освіти і науки України
Орган, до сфери управління якого належить установа

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

БОЙЧИШИН ЛІДІЯ МИХАЙЛІВНА

УДК 544.022.6.032.4-161:543.55

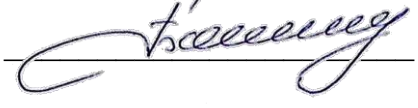
ДИСЕРТАЦІЯ

НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ТА ЙОГО ВПЛИВ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ ТА ЗАЛІЗА

02.00.04 – фізична хімія
102 Хімічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Бойчишин Л.М.

Львів - 2022

АНОТАЦІЯ

Бойчишин Л. М. Наноструктурування та його вплив на фізико-хімічні властивості аморфних сплавів на основі алюмінію та заліза. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 102 – «Хімія» (02.00.04 – фізична хімія). – Львівський національний університет імені Івана Франка МОН України, Львів, 2022.

У роботі розкрито важливу фундаментальну наукову проблему щодо впливу термічно ініційованих процесів нанокристалізації в аморфних металевих сплавах на основі алюмінію та заліза на їхню атомну структуру, міжфазну морфологію, елементний склад та фізико-хімічні властивості.

Зокрема з'ясовано, що вихідні зразки АМС систем Al–РЗМ–Ni/Fe (РЗМ ≡ Y, Gd та Dy) та Fe–Nb–B–РЗМ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy) володіють особливою кластерною структурою і формуються, переважно, з атомів основних елементів, утворюючи гомоатомні пари Al–Al та Fe–Fe. У формуванні ближнього порядку також беруть участь атоми РЗМ та Ni/Fe (у випадку Al-АМС). Міжатомні відстані свідчать про донор-акцепторну електронну взаємодію у парах Al–ПМ, а між атомами Al та РЗМ простежується типовий металічний зв'язок. У випадку АМС на основі заліза можна стверджувати лише взаємодію РЗМ–B. Водночас зменшення відстані Fe–B, порівняно із сумою атомних радіусів елементів, зафіксовано лише у АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$, що може бути пов'язано з особливостями структури кластерів в присутності саме диспрозію. Існування у вихідних Al-АМС трьох основних типів атомних пар у першій координаційній сфері, а саме Al–Al, Al–РЗМ та Al–Ni, утворення нанокристалів Al призводить до розшарування аморфної матриці на дві фази, збагачені РЗМ або Ni, відповідно. Подібний процес не спостерігається у випадку Fe-АМС, причиною чого є наявність великої кількості атомних пар

Nb–Nb, які, концентруючись на міжкластерних межах, утворюють під час відпалу дифузійні шари. Аналіз кінетики ізотермічної кристалізації показав, що ріст зерен (нанокристалів) має дифузійно-контрольований характер, а тому ніобієві шари обмежують ріст та запобігають об'єднанню наночастинок.

Процес термічно ініційованої кристалізації аморфних металевих сплавів на основі як Al, так і Fe, протікає багатостадійно. Для першої стадії характерне утворення нанокристалів твердих розчинів легуючих компонентів (РЗМ чи ПМ) в основному компоненті сплаву. Підчас наступних стадій кристалізації відбувається повна кристалізація зразків з утворенням, поряд з кристалами базових компонентів (Al чи Fe), інтерметалічних сполук, природа яких визначається складом відповідного АМС. З'ясовано, що збільшення кількості нанокристалів у зразках призводить до зменшення їх питомого опору, що пояснюється збільшенням кількості точок електричного контакту між окремими кристалами. Наслідком збільшення розмірів нанокристалів є зворотний ефект.

Нанокристалізація сплавів системи Fe–Nb–B–РЗМ відбувається суттєво важче порівняно з Al-АМС, на що вказують отримані менші (у 2–3 рази) значення констант швидкості процесу, а також вищі значення температур кристалізації на ~500 К та енергій активації на 100–300 кДж/моль.

Технологічні особливості отримання стрічкових АМС зумовлюють суттєву різницю, морфології, елементного складу контактної і зовнішньої поверхонь зразків. Контактна поверхня відрізняється більшою розвинутістю (шорсткістю) і, відповідно, вищою мікротвердістю. Зокрема, у вихідних АМС мікротвердість зовнішньої поверхні є на ~20–30% більшою. Легування базового сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ РЗМ-елементами підвищує мікротвердість зовнішньої та контактної поверхонь стрічки на 10–20 та 30–40 %, відповідно.

Магнітні ізотерми РЗМ-легованих (Y, Gd, Tb, Dy) АМС системи Fe–Nb–B за температури 2 К у магнітному полі з величиною індукції до 7 Тл, описують феро/феримагнітну поведінку зразків з насиченням нижче 1 Тл. АМС поділяються на дві групи залежно від величини магнітонеоборотного ефекту

(MI-ефект). Для сплавів першої групи (Y- та Gd-леговані АМС) характерні відносно низькі значення ступеня магнітної необоротності – близько 5 % за низьких температур, тоді як у випадку другої групи (сплави леговані Dy та Tb) – більш ніж 50 % при 2 К. Якщо сплавам $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ характерне високе значення μ (530 та 750, відповідно), то у АМС другої групи додатки РЗМ викликають локальну магнітну анізотропію, яка відповідає за зниження магнітної сприйнятливості майже у п’ять разів.

Електрохімічні дослідження показали, що двома важливими факторами, які визначають корозійну тривкість досліджених сплавів систем Al–РЗМ–Ni/Fe та Fe–Nb–B–РЗМ є товщина та щільність (поруватість) захисних оксидно-гідроксидних шарів, які формуються на поверхні зразків АМС під дією електрохімічних навантажень. Так збільшення числа циклів поляризації досліджених АМС-електродів призводить до зменшення струмів окиснення у водних розчинах NaCl та, навпаки, до їх зростання у лужному (КОН) середовищі в результаті потовщення/ущільнення та руйнування захисних шарів, відповідно. При цьому важливу роль відіграють також процеси електрохімічного виділення газів та оборотні редокс-перетворення сполук заліза.

АМС-електроди систем Al–РЗМ–Ni/Fe та Fe–Nb–B–РЗМ володіють електрокаталітичними властивостями щодо РВВ з водних лужних розчинів, при цьому ефективність процесу суттєво зростає за використання відпалених зразків. Електрокаталітична активність досліджених зразків АМС зумовлена збільшенням поверхневої концентрації Ni (для Al-АМС) і РЗМ (для Fe-АМС) в результаті електрохімічного окиснення-відновлення поверхні АМС та, відповідно, відпалу. З’ясовано, що найперспективнішими електродними матеріалами для електрохімічного виділення водню з лужних розчинів є відпалені зразки АМС $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$ та $Fe_{84}Nb_2B_{14}Gd_2$.

Ключові слова: Аморфні металеві сплави, нанокристалізація, ближній порядок, відпал, енергія активації, фізико-хімічні властивості, корозійна тривкість, реакції виділення водню

SUMMARY

Boichyshyn L. M. Nanostructuring and its influence on the physico- chemical properties of amorphous alloys based on aluminum and iron. – Qualifying scientific work on the rights of manuscript.

Dissertation for acquisition of the scientific degree of Doctor of Chemical Sciences in speciality 102 «Chemistry» (02.00.04 – physical chemistry). – Ivan Franko National University of Lviv of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2022.

The work reveals an important fundamental scientific problem regarding the influence of thermally initiated nanocrystallization processes in amorphous metal alloys based on aluminum and iron on their atomic structure, interphase morphology, elemental composition, and physicochemical properties.

In particular, it was found that the initial samples of AMA systems Al–RE–Ni/Fe (RE - Y, Gd and Dy) and Fe–Nb–B– RE (RE - Y, Gd, Tb and Dy) have a special cluster structure and are formed, mainly, from atoms of basic elements, forming homoatomic pairs Al–Al and Fe–Fe. RE and Ni/Fe atoms (in the case of Al-AMA) also participate in the formation of short-range order. The interatomic distances indicate a donor–acceptor electron interaction in Al–TM pairs, and a typical metallic bond is observed between Al and RE atoms. In the case of iron-based AMA, only the interaction of RE –B can be asserted. At the same time, a decrease in the Fe–B distance, compared to the sum of the atomic radii of the elements, was recorded only in $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ AMA, which may be related to the peculiarities of the cluster structure in the presence of dysprosium itself. The existence of three main types of atomic pairs in the first coordination sphere, namely Al–Al, Al– RE, and Al–Ni in the starting Al-AMA, the formation of Al nanocrystals leads to the delamination of the amorphous matrix into two phases enriched in RE or Ni, respectively. A similar process is not observed in the case of Fe-AMA, the reason for which is the presence of a large number of Nb–Nb atomic pairs, which, concentrating on intercluster

boundaries, form diffusion layers during annealing. The analysis of the kinetics of isothermal crystallization showed that the growth of grains (nanocrystals) has a diffusion-controlled nature, and therefore the niobium layers limit the growth and prevent the aggregation of nanoparticles.

The process of thermally initiated crystallization of amorphous metal alloys based on Al and Fe is multistage. The first stage is characterized by the formation of nanocrystals of solid solutions of alloying components (RE or TM) in the main component of the alloy. At the next stages of crystallization, complete crystallization of the samples takes place with the formation of intermetallic compounds, the nature of which is determined by the composition of the corresponding AMA, along with the crystals of the main components (Al or Fe). It was established that an increase in the number of nanocrystals in the samples leads to a decrease in their specific resistance, which is explained by an increase in the number of points of electrical contact between individual crystals. The consequence of increasing the size of nanocrystals is the opposite effect.

Nanocrystallization of alloys of the Fe–Nb–B–RE system is significantly more difficult compared to Al-AMA, as evidenced by the obtained lower (by 2–3 times) values of process rate constants, as well as higher values of crystallization temperatures by ~500 K and activation energies by 100–300 kJ/mol.

Technological features of the manufacture of strip AMAs lead to a significant difference in the morphology and elemental composition of the contact and outer surfaces of the samples. The contact surface is more developed (roughness) and, accordingly, has a higher microhardness. In particular, the microhardness of the outer surface is ~20–30% higher in the original AMA. Alloying the main $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ alloy with RE elements increases the microhardness of the outer and contact surfaces of the tape by 10–20 and 30–40%, respectively.

Magnetic isotherms of RE-doped (Y, Gd, Tb, Dy) AMAs of the Fe–Nb–B system at a temperature of 2 K in a magnetic field with an induction value of up to 7 T describe the ferro/ferrimagnetic behavior of samples with saturation below 1 T. AMAs are divided into two groups depending on the magnitude of the magnetic

reversal effect (MI effect). Alloys of the first group (Y- and Gd-doped AMAs) are characterized by relatively low values of the degree of magnetic irreversibility - about 5% at low temperatures, while in the case of the second group (alloys doped with Dy and Tb) - more than 50% at 2 K.

If the $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ and $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ alloys are characterized by a high value of μ (530 and 750, respectively), then in the AMAs of the second group, the RE additions cause local magnetic anisotropy, which is responsible for the decrease in magnetic susceptibility by almost five times.

Electrochemical studies have shown that the thickness and density (porosity) of the protective oxide-hydroxide layers that form on the surface of the AMA samples are two important factors that determine the corrosion resistance of the investigated alloys of the Al–RE–Ni/Fe and Fe–Nb–B–RE systems under the action of electrochemical loads. Thus, an increase in the number of polarization cycles of the studied AMA electrodes leads to a decrease in oxidation currents in NaCl aqueous solutions and, conversely, to their growth in an alkaline (KOH) environment as a result of thickening/densification and destruction of protective layers, respectively. At the same time, processes of electrochemical release of gases and reversible red/ox transformations of iron compounds also play an important role.

AMA electrodes of the Al–RE–Ni/Fe and Fe–Nb–B–RE systems possess electrocatalytic properties with respect to HER from aqueous alkaline solutions, while the efficiency of the process increases significantly with the use of annealed samples. The electrocatalytic activity of the investigated AMA samples is caused by an increase in the surface concentration of Ni (for Al-AMA) and RE (for Fe-AMA) as a result of electrochemical oxidation-reduction of the AMA surface and, accordingly, annealing. It was found that the most promising electrode materials for the electrochemical release of hydrogen from alkaline solutions are the annealed samples of AMA $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$ and $Fe_{84}Nb_2B_{14}Gd_2$.

Key words: Amorphous metal alloys, nanocrystallization, short-range order, annealing, activation energy, physicochemical properties, corrosion resistance, hydrogen evolution reactions

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Монографія:

1. **Бойчишин Л. М.** Морфологія, структура та властивості аморфних сплавів легованих РЗМ: монографія / **Л.М. Бойчишин**, О.М. Герцик, М.О. Ковбуз. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2019. – 242 с.

Статті:

2. Temperatures changes of structure in $Al_{87}Ni_8Y_5$ amorphous alloy / Mudry S., **Bednarska L.**, Kulyk Yu, Kovbuz M, Herstyk O. // Archives of Materials Science. – 2004. – Vol. 25, No. 4. – P. 373–379. (*Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження на Х-променевому дифрактометрі, аналіз всіх одержаних результатів разом із співавторами та написання статті).*
3. Mudry, S.I., Atomic arrangement in a $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ amorphous alloy at different temperatures / Mudry, S.I., Kotur, B.Ya., **Bednarska, L.M.,** Kulyk, Yu.O. // J. Alloy. Compund. – 2004. – Vol. 383(1-2). P. 334–337. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до першого квартилю **(Q1)**. *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом Х-променевої дифрактометрії, аналіз всіх одержаних результатів разом із співавторами та написання статті)*.
4. Evaluation of the Volume Fraction of the Crystalline Phase in Amorphous Alloys / Mudryi S. I., Korolyshyn A. V., Kotur B. Y., **Bednars'ka L. M.**, Hertsyk O. M., Kovbuz M. O. // Mat. Sci. - 2005. – Vol. 41, Is. 3. - P. 427–431. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю (**Q3**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, комп'ютерні розрахунки, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті.)*
5. Nanocrystallization and structure of $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ amorphous alloy / **L. Bednarska**, S. Mudry, M. Kovbuz, B. Kotur, O. Hertsyk, G. Haneczok, M. Karolus // J. Non-Cryst. Sol. – 2008. –Vol. 354, Is. 35–39. – P. 4359–4362.

(входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до першого квартилю (**Q1**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом Х-променевої дифрактометрії, методом миттєвого фіксування ЕРС, аналіз всіх одержаних результатів разом із співавторами та написання статті).*

6. Influence of Gd and Fe on crystallization of $Al_{87}Y_5Ni_8$ amorphous alloy / T. Mika, M. Karolus, G. Haneczok, **L. Bednarska**, E. Łagiewka, B. Kotur // J. Non-Cryst. Sol. - 2008. –Vol. 354, Is. 27. - P. 3099–3106. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до першого квартилю (**Q1**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом Х-променевої дифрактометрії, методом диференціальної скануючої калориметрії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*
7. L. Bednarska, Influence of Gd, Dy and Fe doping on electrochemical properties of $Al_{87}Y_5Ni_8$ amorphous metallic alloy / **L. Bednarska**, J. Kubisztal, A. Budniok, M. Kovbuz, O. Hertsyk, B. Kotur // J. Phys.: Conf. Ser. – 2011. – Vol. 289. – 012019. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до четвертого квартилю (**Q4**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження корозійних властивостей, розрахунок параметрів корозії участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*
8. Influence of iron additives on the corrosion resistance of $Al_{87}Gd_5Ni_8$ amorphous metal alloy / **L. Boichyshyn**, Yu. Kubishtal', A. Budn'ok and M. Kovbuz / Mat. Sci. – 2011. –Vol. 46, No. 5. – P. 599–606. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю (**Q3**). (*Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження корозійних властивостей, розрахунок параметрів корозії участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
9. Influence of rare earth elements on crystallization of $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, and Dy) amorphous alloys // A. Chrobak, V. Nosenko, G. Haneczok, **L.**

Boichyshyn, M. Karolus, B. Kotur // J. Non-Cryst. Sol. – 2011. –Vol. 357, Is. 1. – P. 4–9. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до першого квартилю (**Q1**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом Х-променевої дифрактометрії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.

10. Effect of rare earth additions on magnetic properties of $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb and Dy) amorphous alloys // A. Chrobak, V. Nosenko, G. Haneczok, **L. Boichyshyn**, B. Kotur, A. Bajorek, O. Zivotsky, A. Hendrych // Mater. Chem. Phys. - 2011. Vol. 130, Is. 1–2. - P. 603–608. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до першого квартилю (**Q1**). (*Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом Х-променевої дифрактометрії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
11. Properties of amorphous alloys of Al-REM-Ni and Al-REM-Ni-Fe systems with nanocrystalline structure / **Boichyshyn L.M.**, Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Pereverzeva T.H., Kotur B.Ya. / Mat. Sci. - 2013. – Vol. 48, Is. 4. – P. 555–559. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю **(Q3)**. *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження на Х-променевому дифрактометрі, мікротвердості та електроопору, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
12. Corrosion-Electrochemical Properties of Fe −Nb −B Amorphous Alloys Doped with Dysprosium or Terbium / **L.M. Boichyshyn**, O.M. Hertsyk, M.O. Kovbuz, B.Ya. Kotur, V.K. Nosenko // Mat. Sci. – 2015. – Vol. 50, Is. 5. – P. 653–658. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю **(Q3).** *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження електрокаталітичних властивостей аморфних сплавів, розрахунок корозійних та кінетичних параметрів, участь в обговоренні одержаних результатів та написання статті)*.

13. Electrodes Based on Amorphous Metallic Aluminum Alloys in the Reactions of Hydrogen Release / **L.M. Boichyshyn**, O.M. Hertsyk, M.O. Kovbuz, B.Ya. Kotur, V.K. Nosenko // Mat. Sci. – 2016. – Vol. 51, Is. 4. – P. 548–554. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю **(Q3).** *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження електрокаталітичних властивостей аморфних сплавів, розрахунок корозійних та кіне-тичних параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
14. **Boichyshyn L.** Surface structure and catalytic activity of amorphous metallic alloys Fe-Nb-B-RE (RE =Y, Gd, Tb, Dy) in alkaline solution / **L. Boichyshyn**, M.-O. Danyliak, B. Kotur // Adsorption science and technology. – 2017. – Vol. 35, Is. 7–8. – P. 623–629. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю **(Q3).** *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження структур¬них особливостей та каталітичних властивостей аморфних сплавів, розрахунок адсорбційних параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*
15. Danyliak M.-O. Hydrogen evolution reaction on the oxidized surfaces of the Fe-based amorphous alloys / M.-O. Danyliak, **L.M. Boichyshyn**, N.L. Paniak // Acta Phys. Pol. A. - 2018. - Vol. 113, Is. 4. - P. 1103–1107. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю **(Q3)**. *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом скануючої електронної мікроскопії та вольтаперометрії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
16. **L.M. Boichyshyn**, Specific Features of the Transition of Amorphous $Al_{87}REM_5Ni_8$(Fe) Alloys Into the Crystalline State Under the Influence of Temperature / L.M. Boichyshyn, Kh.I. Khrushchyk, M. O. Kovbuz, O. M. Hertsyk, T. H. Hula // Mat. Sci. – 2019. – Vol. 55, Is. 1. – P. 17–26. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до

третього квартилю **(Q3)**. *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом Х-променевої дифрактометрії, методом диференціальної скануючої калориметрії, розрахунок кінетичних параметрів нанокристалізації, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.

17. Danyliak M.-O. Thermal Stability of $Fe_{82}Nb_2B_{14}REM_2$ Amorphous Alloys / M.-O. Danyliak, **L.M. Boichyshyn** // Mat. Sci. – 2020 – Vol. 55, Is. 6. – P. 921–929. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю **(Q3)**. (*Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом диференціальної скануючої калориметрії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*
18. S.I. Mudry, Nanocrystallization of amorphous alloys $Al_{87}Ni_8Dy_5$ indused by head treatment / S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk, **L.M. Boichyshyn** // Mater. Today: Proc. – 2022. - Vol. 62. – P. 5800-5804. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). (*Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, розрахунки розмірів нанокристалів за рультатами Х-променевої дифракції, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
19. Вплив відпалювання на структурні зміни аморфного сплаву на основі алюмінію / Ю. Вербовицький, Т. Міка, **Л. Беднарська**, Б. Котур // Вісник Львів. ун-ту Серія хім. - 2005. - Вип. 46. - С. 105–108. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*
20. Вплив ітрію на корозійну стійкість аморфного металевого сплаву Al-Gd-Ni // Герцик О., Ковбуз М., Бойчишин Л., Переверзєва Т., Котур Б. // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2011. – Вип. 52. – С. 311–316. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження вольтамперометрії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.

21. T. Mika, Crystallization of $Al_{87}Y_5Ni_8$ amorphous alloys doped with Dy and Fe / T. Mika, M. Karolus, L. Boichyshyn, G. Haneczok, B. Kotur, V. Nosenko // Chem. Met. Alloys - 2012. – Vol. 5 – P. 50-58. (фахове видання). (*Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом Х-променевої дифракції, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

22. Електрохемічна корозія аморфних стопів $Al_{87}(Y,Dy)_5Ni_8$ / Л.М. Бойчишин, М.О. Ковбуз, О.М. Герцик, Котур Б.Я., Носенко В.К. // Металлофиз. новейшие технол. – 2012. – Т.34, № 11. – С. 1585–1593. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження корозійних властивостей, розрахунок параметрів корозії участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

23. Фізико-хімічні особливості аморфних сплавів $Al_{87}Dy_5(Ni/Fe)_8$ / Л.М. Бойчишин, М.О. Ковбуз, О.М. Герцик, Котур Б.Я., Носенко В.К. // Наносис¬теми, наноматеріали, нанотехнології. – 2013. – Т. 11, № 2. – С. 313–321. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження на Х-променевому дифрактометрі, дослідження фізико-хімічних властивостей, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

24. Influence of structurization of amorphous metallic alloys $Al_{87}Y_{5-x}Gd_xNi_{8-y}$ (x = 0, 1, 5; y = 0, 4) on their mechanical properties / Boichyshyn L., Kovbuz M., Hertsyk O., Nosenko V., Kotur B. // Physics of the Solid State. – 2013. – Vol. 55, № 2. P. 243–246. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження на Х-променевому дифрактометрі, методом диференціальної скануючої калориметрії, вимірювання мікротвердості, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

25. М.О. Ковбуз, Вплив поляризації аморфних металевих електродів на формування поверхневих оксидних шарів з каталітичними властивостями /

М.О. Ковбуз, Л.М. Бойчишин, О.М. Герцик, Т.Г. Переверзєва, Р.Я. Серкіз, Б.Я. Котур // Фіз.-хім. тверд. тіла – 2014.– Т.15, №2 – С. 401-405. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, електрохімічний синтез поверхневих оксидних шарів, дослідження поверхні аморфних сплавів методом SEM, EDX, розрахунок параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.

26. Вплив ітрію та диспрозію на корозійну тривкість аморфних алюмінієвих сплавів / **Л. Бойчишин**, М. Ковбуз, Б. Котур, М. Осміловська-Крамар// Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2015. – Вип. 56. – Ч. 2. – С. 408–413. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження корозійних властивостей, розрахунок параметрів корозії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
27. The Kinetic Peculiarities of the Nanocrystallization of Amorphous Alloys $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, which are doped by Rare Earth Metals / **L. Boichyshyn**, M.-O. Danyliak, B. Kotur, T. Mika // Phys. Chem. Solid State. – 2017. – V. 18, № 1. – P. 122–128. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом диференціальної скануючої калориметрії, дослідження мікротвердості, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
28. Магнітні властивості аморфних металевих сплавів Fe-Nb-B-РЗМ / Даниляк О. **Бойчишин Л.** Ковбуз М. // Праці НТШ Хімічні науки. – 2017. - Т. XLVIII. - С. 138 – 147. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
29. **Бойчишин Л.** Наногеометрія поверхні аморфних сплавів композиційного складу $Fe_{82}Nb_2B_{14}REM_2$ / Л. Бойчишин, М.-О. Даниляк, М. Партика // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2017. – Вип. 58. – Ч. 2. – С. 507–514. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом атомно-силової мікроскопії, визначення параметрів поверхні, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.

30. Кінетика кристалізаці аморфних сплавів Al-Ni-РЗМ / **Л.М. Бойчишин**, М.О. Ковбуз, О.М. Герцик, Т.Г. Переверзєва, Т.М. Міка // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2018. – Т. 16, № 1. – С. 71-82. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методами Х-променевої дифрактометрії, диференціальної скануючої калориметрії, розрахунок кінетичних параметрів нанокристалізації, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
31. Марія-Олена Даниляк, **Лідія Бойчишин**, Особливості наногеометрії поверхні аморфних металевих сплавів. Короткий Огляд / Праці НТШ. Хімічні науки. – 2018. - Том LIII. – С. 132-144. (фахове видання). (*Особистий внесок здобувача:* Підготовка зразків, дослідження методом атомно-силової мікроскопії, визна¬чення параметрів поверхні, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).
32. **Бойчишин Л.** Кінетика окисно-відновних реакцій на АМС-електродах $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) у лужному середовищі / Л. Бойчишин, М.–О. Даниляк, В. Андрусик // Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім. - 2018. - Вип. 59, Ч. 2. - С. 491–498. (фахове видання). (*Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методами скануючої електронної мікроскопії та вольтамперометрії, розрахунок електрохімічних параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
33. **Бойчишин Л.** Корозійна тривкість аморфних сплавів системи Al-Ni-RE в 0,3% розчині натрій хлориду/ Х. Хрущик, М. Лопачак, Л. Бойчишин // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2019 – Вип.60, Ч. 2. – С. 441–448. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом вольтамперометрії, розрахунок електрохімічних параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
34. М.-О. Даниляк, **Л. Бойчишин**, Дослідження механічної стійкості АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ = Y, Gd, Tb, Dy) // Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім. 2019.

- Вип. 60. – Ч. 2. - С. 428–433. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом Вікерса, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.

35. Даниляк М.-О. М. Корозійна тривкість аморфних стопів $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ = Y, Gd, Tb, Dy) у середовищі NaCl / М.-О. М. Даниляк, **Л. М. Бойчишин** // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2020. – Т. 42, Вип. 7. – С. 977–987. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом вольтамперометрії, розрахунок електрохімічних параметрів, участь в обгово-ренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
36. Елекрохімічні властивості аморфних сплавів системи Al-(Gd,Y)-Ni в лужному середовищі / Х. Хрущик, С. Івашко, М. Лопачак, **Л. Бойчишин** // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2020. – Вип. 61, Ч. 2. – С. 453–460. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом вольтамперометрії, розрахунок електрохімічних параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
37. Електрохімічні ефекти аморфного сплаву $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{8,0}$, викликані нанокристалізацією /Лідія Беднарська, Мирослава Ковбуз, Окса¬на Герцик [та ін.] // Фіз.-хім. мех. мат. – 2010. – Спец. вип. № 8. – С. 163–167. (*Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методами вольтамперометрії та EIC, розрахунок електрохімічних параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

38. Bednarska L. Influence of Iron Additives on Semiconduction Properties of Al-based Amorphous Metallic Alloys / **Bednarska L.**, Kovbuz M., Budniok A. [et al.] // X^{th} Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter: Book of Abstracts. September 27–30, Sulmona-l'Aquila, Italy. - 2009. - P.139.
39. Mika T. Influence of Dy and Fe doping on crystallization and short-range ordering of Al87Y5Ni8 amorphous alloy / T. Mika, M. Karolus, G. Haneczok, L.

Bednarska (Boichyshyn), S. Mudry, V. Nosenko, B. Kotur // XIV Liquid and Amorphous Metals Conference: 11–16 July 2010, Rome, Italy. – P. 149.

40. Dependence of corrosion properties of the amorphous metallic systems Al-rem-TM from the heat treatment temperature / **L. Boichyshyn**, J. Kubisztal, T. Mika, M. Kovbuz, [et al.] // XVIIth International seminar on physics and chemistry of solids ISPCS'11' Seminar Program& Book of Abstracts: 12-15 June 2011, Bystre, Poland. - P. 93.
41. Електричні властивості аморфних металевих сплавів на основі $Al_{87}Y_5Ni_8$, легованих Gd (Dy) та/або Fe при термічній обробці / Тарас Міка, **Лідія Бойчишин**, Богдан Котур, Гжегож Ханечок // Збірник наукових праць: Тринадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2011». Львів, 28 травня – 1 червня 2011 року – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2011. – С. Н49.
42. Role of sorption during electrochemical hydrogen evolution on the Al-based amorphous alloys from alkaline solution / **L.M. Boichyshyn**, Kh.I. Khrushchyk// XVI Polish – Ukrainian Symposium «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications», August 28-31, 2018, Lublin, Poland. – P. 10.
43. **Бойчишин Л**. Електрохімічна імпедансна спектроскопія у дослідженнях міжфазової межі АМС/корозійне середовище / Лідія Бойчишин // VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», присвячені 100-річчю Національної академії наук України (Львів, 4–7 червня 2018 р.): Збірник наукових праць : В 2-х частинах : Ч. 2 / А. О. Омельчук, Р. Є. Гладишевський, О. В. Решетняк (ред.). - Львів: Дослідно-видавничий центр Наукового товариства ім. Шевченка, 2018. - С. 185–187
44. Kinetic parameters of nanostructures of the Al-based amorphous alloys / Khrushchyk Kh.I., Hula T.H., **Boichyshyn L.M**. // 7th International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" NANO–2019: abstract

book, Lviv, Ukraine, August 27-30, 2019. – Kiev: LLC “Computer-publishing, information center”, 2019. - P. 484.

45. Бойчишин Л. Дизайн структури в умовах термічної модифікації аморфних сплавів системи Al-Ni-RE / **Л. Бойчишин** // Зб. наук. праць: XVIII наук. гонф. «Львівські хімічні читання – 2021». Львів, 31 травня – 2 червня 2021. – Львів, 2021. – С. У30.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

46. Патент на корисну модель №40157, МПК (2009): C01N 27/00, B82B 1/00 Спосіб виявлення нанокристалізації у аморфних металевих сплавах / Беднарська Лідія Михайлівна (UA), Ковбуз Мирослава Олексіївна (UA), Герцик Оксана Миронівна (UA), Котур Богдан Ярославович (UA); власник: Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u 2008 12818; заявл. 03.11.2008; опубл. 25.03.2009, Бюл. № 6. – 7 с.
47. Патент на корисну модель №63819, МПК (2011.01): C22F 1/00 Спосіб одержання тернарних сполук кристалічної ромбічної структури типу $Gd_3Ni_5Al_{19}$ з аморфних сплавів Al-ПМ-РЗМ / Бойчишин Лідія Михайлівна, Ковбуз Мирослава Олексіївна, Міка Тарас Мирославович, Герцик Оксана Миронівна, Котур Богдан Ярославович; власник: Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u 2011 02622; заявл. 09.03.2011; опубл. 25.10.2011, Бюл. № 20 – 5 с.
48. Патент на корисну модель №72336, МПК (2012.01): C21D 9/00, C21D 1/70 (2006.01) C21D 1/26 (2006.01) Спосіб одержання нанокристалічних матеріалів на основі Al з підвищеною мікротвердістю / Бойчишин Лідія Михайлівна (UA), Герцик Оксана Миронівна (UA), Ковбуз Мирослава Олексіївна (UA), Котур Богдан Ярославович (UA); власник: Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u 2012 02409; заявл. 29.02.2012; опубл. 10.08.2012, Бюл. № 15. – 9 с.
49. Патент на корисну модель № 96878 Україна, Бойчишин Л.М. (UA), Герцик О.М. (UA), Ковбуз М.О. (UA), Котур Б.Я. (UA), Переверзєва Т.Г. (UA) Спосіб підвищення електрокаталітичної активності Fe-Nb-B-РЗМ у процесі

виділення водню з лужних розчинів / заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка. Заявка № u201408764 від 04.08.2014 р.; опубл. 25.02.2015, Бюл. №4. - 6 с.

50. Патент на корисну модель № 101084 Україна, Герцик О.М. (UA), Бойчишин Л.М. (UA), Ковбуз М.О. (UA), Котур Б.Я. (UA), Носенко В.К. (UA) Аморфна металева композиція на основі Al-Ni-РЗМ для каталітичного виділення водню / заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка. Заявка № u201502075 від 10.03.2015 р.; опубл. 25.08.2015, Бюл. №16. - 6 с.
51. Патент України на винахід № 117979 Україна, МПК C01B 3/50 (2006.01) C01B 3/54 (2006.01) C25B 11/04 (2006.01). Спосіб виділення водню з лужного розчину / Бойчишин Лідія Михайлівна (UA), Герцик Оксана Миронівна (UA), Ковбуз Мирослава Олексіївна (UA), Даниляк Марія-Олена Михайлівна (UA), Переверзєва Тетяна Георгіївна (UA); заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка. – № a201702641; заявл. 21.03.2017; опубл. 25.10.2018, Бюл. № 20. – 7 с.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ 5
ВСТУП 7
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 19
1.1 Аморфні металеві сплави: способи отримання та напрямки їх застосування 19
1.2 Об'ємні аморфні металеві сплави 27
1.3 Особливості невпорядкованої структури аморфних металевих сплавів 29
1.3.1 Кластерна модель структури аморфних систем. 31
1.3.2 Структурні моделі аморфних сплавів 35
1.4 Кристалізація аморфних металевих сплавів 47
1.5 Формування межі поділу фаз нанокристал-аморфна матриця. 56
1.6 Фізико-хімічні властивості аморфних сплавів 63
1.6.1 Морфологія поверхні АМС 63
1.6.2 Магнітні властивості АМС 66
1.6.3 Електричні властивості аморфних сплавів 74
1.6.4 Механічні властивості АМС 81
1.7 Корозійна тривкість складно-легованих АМС 86
1.7.1 Корозійні властивості АМС на основі заліза 88
1.7.2 Корозійна тривкість алюмінієвих аморфних сплавів 95
1.8 Каталітичні властивості АМС у реакціях виділення водню 102
Висновки з огляду літератури та обґрунтування вибору дослідження . . 104
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ 107
2.1 Одержання досліджуваних аморфних металевих сплавів 107
2.2 Методи досліджень фізико-хімічних властивостей сплавів 108
2.2.1 Диференціальна скануюча калориметрія 108
2.2.2 Х-променевий фазовий аналіз 111

2.2.3 Побудова функцій радіального розподілу атомів 112
2.2.4 Обчислення кількості зародків нанокристалів та їх розміру. . . 115
2.2.5 Електронно-мікроскопічні дослідження 116
2.2.6 Атомно-силова мікроскопія 117
2.2.7 Вимірювання електроопору 118
2.2.8 Вимірювання магнітних властивостей 119
2.2.9 Вимірювання мікротвердості 119
2.2.10 Електрохімічні дослідження АМС 120
2.2.11 Температурна модифікація досліджуваних зразків 125
Висновки до Розділу 2 126
РОЗДІЛ 3 НАНОСТРУКТУРУВАННЯ АМС СИСТЕМИ Al-Ni/Fe-РЗМ, ДЕ РЗМ ≡ Y, Gd, Dy 128
3.1 Вплив легуючих додатків на формування ближнього впорядкування атомів у аморфній структурі сплавів [355–360] 128
3.2 Температурноініційовані зміни ближнього порядку на прикладі аморфного сплаву $Al_{87}Ni_8РЗМ_5$, де РЗМ ≡ Y або Dy [356–360] 137
3.2.1 Аморфний сплав $Al_{87}Ni_8Y_5$ [357, 358] 138
3.2.2 Аморфний сплав $Al_{87}Ni_8Dy_5$ [359, 360] 144
3.3 Вплив природи РЗМ та ПМ на кінетику наноструктурування АМС $Al_{87}РЗМ_5Ni_8(Fe)$ [355, 356, 370–372] 155
3.4 Температурно-ініційовані фазові зміни в аморфних сплавах на основі алюмінію [374–376]. 169
3.4.1 Перший етап кристалізації [374]. 170
3.4.2. Другий етап кристалізації [374]. 173
3.4.3. Третій етап кристалізації [376]. 178
3.4.4. Особливості кристалізація АМС $Al_{87}Dy_5Fe_8$ [384]. 180
3.5 Кількісна зміна фазового складу зразків під час кристалізації. 181
3.6 Термодинамічні характеристики структурування поверхні АМС системи Al–РЗМ–Ni/Fe [353, 354] 185
Висновки до Розділу 3 188

РОЗДІЛ 4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМС СИСТЕМИ Al–РЗМ–Ni/Fe, де Y, Gd ТА Dy [355, 384–395] 191
4.1. Електричні властивості [355, 385–387] 191
4.2. Магнітні властивості АМС системи Al-Ni-РЗМ [355]. 197
4.3 Мікротвердість аморфних сплавів на основі Al [355, 357, 370, 394–396]. 205
4.3.1 Зміна мікротвердості АМС $Al_{87}Ni_8Y_5$ в динамічному температурному режимі [357] 208
4.3.2 Мікротвердість рівноважних зразків АМС [355, 370, 394–396] 210
4.4 Корозійна стійкість сплавів АМС на основі Al [399–404]. 213
4.4.1 Морфологія та склад поверхні АМС системи $Al_{87}ПМ_8РЗМ_5$ [399] 214
4.4.2 Корозійна стійкість вихідних аморфних сплавів в 0,1 М водному розчині натрій хлориду [399–404] 216
4.4.3 Корозійні властивості АМС, відпалених за температур фазових переходів [406–408]. 234
4.5. Електрохімічні властивості АМС системи Al-Ni-РЗМ у лужних розчинах [409, 410]. 247
4.5.1. Вплив природи РЗМ на корозійну тривкість АМС-електродів системи Al–Ni–РЗМ в лужних розчинах [405, 410] 249
4.5.2. Вплив природи РЗМ на електрокаталітичну активність АМС-електродів системи Al–Ni–РЗМ у реакціях виділення водню [405, 412] 255
4.5.3. Електрокаталітичне виділення водню з лужних розчинів на наностуктурованих АМС системи Al–РЗМ–Ni 258
Висновки до Розділу 4 265
РОЗДІЛ 5 НАНОСТРУКТУРУВАННЯ АМС СИСТЕМИ $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ = Y, Gd, Tb, Dy) 270
5.1 Структурний стан вихідних аморфних сплавів $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb, Dy) [355, 413–416]. 271

5.2 Вплив легуючих додатків на термічну стабільність та кінетику кристалізації АМС Fe–Nb–B–РЗМ [355, 414-416] 277
5.3 Х-променевий аналіз процесів структурування АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy) [416, 417]. 285
5.4 Дослідження морфології поверхні АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy) методом АСМ [418–420]. 289
5.5 Дослідження морфології та складу поверхні АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy) методом СЕМ [421, 422]. 302
5.6 Поверхневе структурування аморфних сплавів системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb, Dy) [353, 354]. 313
Висновки до Розділу 5 314
РОЗДІЛ 6. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb, Dy). 317
6.1 Електроопір сплавів Fe–Nb–B–РЗМ [414] 319
6.2 Магнітні характеристики аморфних сплавів на основі Fe–Nb–B, легованих РЗМ (Y, Gd, Tb, Dy) [420–422] 321
6.3 Вплив елементного складу та термообробки на мікротвердість АМС на основі Fe [423] 328
6.4 Корозійна тривкість АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ = Y, Gd, Tb, Dy) у водних розчинах 332
6.4.1 Корозійна тривкість АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ = Y, Gd, Tb, Dy) у 0,05 М розчині NaCl [424, 425] 332
6.4.2 Корозійна тривкість АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb, Dy) у лужному середовищі [426, 427]. 340
6.5. Каталітичні властивості аморфних сплавів систем $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy) у лужному середовищі [428–431] 354
Висновки до Розділу 6 360
ВИСНОВКИ 366
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 371
ДОДАТОК А 415

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АМС – аморфний металевий сплав;

АСМ – атомно-силова мікроскопія;

ат. % – атомні відсотки;

ДСК – диференціальна скануюча калориметрія;

ДТА – диференціально-термічний аналіз);

ММА – макроскопічна магнітна анізотропія;

НШОР – надшвидке охолодження розплаву;

ПЕШ – подвійний електричний шар;

ПЗВ – повне зовнішнє відбиття;

ПМ – перехідний метал;

ПНЗ – потенціал нульового заряду;

РЗМ – рідкісноземельний метал;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

ФПР – функції парного розподілу;

ЦВА – циклічна вольтамперометрія;

a, b – коефіцієнти рівняння Тафеля;

D – розмір зерна;

E – потенціал;

E_a – енергія активації;

$E_{кор}$ – потенціал корозії;

$E_{sub(i)}$ – енергія сублімації.

H_c – коерцитивна сила;

H_v – мікротвердість;

g – об’ємна частка кристалічної фази;

I – сила струму;

$i_{кор}$ – густина струму корозії;

K – константа швидкості реакції;

K_0 – частотний фактор;

$M_{орб.}$ – орбітальний магнітний момент;

$M_{сп.}$ – власний спіновий момент;

Q – енергія активації кристалізації;

R_a – середнє значення шорсткості;

R_{ka} – коефіцієнт надлишку;

R_q – середньо – квадратичне значення шорсткості;

R_{sk} – параметр асиметрії;

R_z – максимальна різниця між підвищеннями та заглибленнями по десяти точках;

ΔS – зміна ентропії;

s_E – швидкість сканування потенціалу;

T_c – температура Кюрі;

T_g – температура переходу переохолодженої рідини у твердий аморфний стан;

T_m – температура плавлення сплаву;

$T_{\text{крист.}}$ – температура кристалізації;

α – ступінь кристалізації;

β – швидкість нагріву;

σ_m – границя текучості;

σ_s – питома намагніченість насичення;

σ_τ – межа текучості;

μ – магнітний момент;

ρ – питомий опір;

τ – час.

ВСТУП

Актуальність роботи. Науковий інтерес до аморфно-нанокристалічних сплавів системи Al/Fe-РЗМ-ПМ, (де РЗМ – рідкісноземельний метал Y, Dy, Gd, Tb, ПМ - *d*-елемент Ni, Fe, Nb) пояснюється особливістю будови та фізичними властивостями, які часто перевершують характеристики традиційних матеріалів подібного складу. Внаслідок термічної обробки або інших фізичних впливів у стрічкових аморфних металевих сплавах (АМС) утворюються нанокристали, які хімічним складом відрізняються від матриці. Аморфна матриця зі зміненим складом стабілізує нанокристалічну структуру та перешкоджає росту та злиттю нанокристалів. Утворюється багатофазна нанокомпозитна металева структура. Стабільність такої структури обумовлюється безпосереднім контактом нанокристалів однієї фази з нанокристалами іншої, що перешкоджає росту кожної з них.

Особливий інтерес викликає кінетика утворення та росту нанокристалів. У аморфній матриці формуються кластери основного компоненту, наноструктуровані частинки твердих розчинів або інтерметалічних сполук основного компонента з легуючими додатками. Їх розмір, орієнтація 1, 2, чи 3 вимірний ріст залежить від умов та тривалості відпалу аморфних металевих сплавів. Важливим є дослідження сплавів Al/Fe-РЗМ-ПМ у інтервалі від 298 до 900 К з метою створення стабільних нанокомпозитних структур та встановлення температурних меж їх існування. Оптимізуючи температурні впливи на АМС можна відтворювано отримувати нанокристалічні композитні структури з вмістом одного чи різних видів нанокристалів. Для того, щоб керувати нанокристалізаційними процесами необхідно вивчити кінетичні закономірності зародження, росту та гальмування утворення нанокристалів в аморфній матриці Al/Fe-РЗМ-ПМ, (де РЗМ – рідкісноземельний метал Y, Dy, Gd, Tb, ПМ - d-елемент Ni, Fe, Nb). Такі дослідження дозволять формувати металеві нанокомпозитні матеріали із високою

в’язкістю, особливими міцнісними характеристиками, корозійною тривкістю та підвищеною каталітичною активністю (в гетерогенному каталізі). Актуальним питанням є можливість контрольованого та відтворюваного синтезу нанок ристалів (розмір, форма, напрямок росту, контакт між собою) в аморфній матриці з метою гальмування руйнівних процесів, що зумовлюють зниження їх цінних властивостей, а також встановлення взаємозв’язку між елементним складом, структурою та властивостями аморфних сплавів на основі алюмінію або заліза.

Тому дослідження кінетики та термодинаміки наноструктурування АМС та фізико-хімічних властивостей наноструктурованих металевих композитів є актуальним з точки зору фундаментальної науки, а висока міцність у поєднанні з особливими електричними, магнітними чи хімічними властивостями зумовлює напрямки цільового використання в енергозберігаючих технологіях цивільної та оборонної промисловостей.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Одержані результати увійшли до звітів семи держбюджетних науково-дослідних робіт, які виконувалися в рамках напряму відповідно до Закону України *«Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» (до 2020 року)*, *«Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціальноекономічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави»* та пріоритетного, згідно з Постановою Кабінету міністрів України *«Про затвердження переліку пріоритетних тематичних напрямів наукових досліджень і науково-технічних розробок на період до 2020 року»*, тематичного напряму *«Найважливіші фундаментальні проблеми хімії та розвитку хімічних технологій»*, та входили до Тематичних планів науково-дослідних робіт Львівського національного університету імені Івана Франка, а саме: 1) Комплексне дослідження фізико-хімічних та структурних особливостей аморфних металевих сплавів як каталізаторів (2003–2005 рр., № д/р 0103U001907); 2) Формування і фізико–хімічні властивості захисних та реакційних шарів на поверхні аморфних металевих сплавів (2006–2008 рр., № д/р 0106U001325);

3) Наноструктурування аморфних металевих сплавів на основі алюмінію як фактор регулювання їх фізико-хімічних властивостей (2009–2011 рр., № д/р 0109U002087); 4) Електрокаталітична активність аморфних металевих сплавів та їх змішаних оксидів в реакціях виділення водню (2012–2014 рр., № д/р 0112U001295); 5) Об'ємні та стрічкові аморфні сплави на основі заліза, леговані d-елементами, як основа нових матеріалів (2015-2016 рр., № д/р 0115U0032631); 6) Фізико-хімія формування магнітних кластерів, їхній вплив на властивості аморфних сплавів, легованих перехідними та рідкісноземельними металами (2017–2019 рр., № д/р 0117U001236); 7) Структура, кінетика формування та фізико-хімічні властивості нанофазних композитів на основі алюмінію (2020–2022 рр., № д/р 0120U102128). Частина результатів була отримана під час реалізації міжнародного українсько-польського проекту №М/37 «Магнітні властивості і нанокристалізація м'яких магнітних аморфних сплавів, одержаних методом melt spinning»; (№ д/р 0109U005156; 2009–2011 рр.), у виконанні яких дисертантка приймала безпосередню участь як відповідальний виконавець та науковий керівник. З 2012 року дослідження в рамках держбюджетних тем виконувалися відповідно до *Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010–2014 роки*.

Мета і завдання дослідження.

Мета дисертаційної роботи полягає у встановлені закономірностей та особливостей термічно ініційованої нанокристалізації, а також взаємозв'язків між структурою, морфологією поверхні, елементним складом та фізико-хімічними властивостями аморфних сплавів систем Al/Fe-ПМ-РЗМ, (де РЗМ ≡ Y, Dy, Gd, Tb; ПМ ≡Ni, Fe, Nb).

Основні завдання роботи:

- встановлення інтервалу температурної стабільності аморфних систем Al/Fe-РЗМ-ПМ (де РЗМ - рідкісноземельний метал, ПМ – перехідний метал) та вплив швидкості нагрівання, умов відпалу та легуючих додатків на його розширення;

- дослідження впливу легуючих додатків Y, Gd, Dy, Tb та Ni, Fe, Nb на процеси формування центрів наноструктурування аморфних систем Al/Fe-РЗМ-ПМ (де РЗМ – рідкісноземельний метал, ПМ – перехідний метал);
- з'ясування особливостей зародження та росту нанокристалів внаслідок термічно ініційованої зміни структури аморфних металевих сплавів на основі алюмінію або заліза сплавів системи Al/Fe-РЗМ-ПМ, (де РЗМ – рідкісноземельний метал Y, Dy, Gd, Tb, ПМ - d-елемент Ni, Fe, Nb);
- визначення кінетичних та активаційних параметрів нанокристалізації, прогнозування напрямку та механізму росту нанокристалів основного компонента або ІМС в аморфній матриці;
- дослідження впливу ступеня структурування на мікротвердість, механічні та електричні властивості АМС;
- формування на поверхні АМС систем Al/Fe-РЗМ-ПМ захисних поверхневих шарів з метою захисту від агресивних середовищ;
- тестування каталітичної активності аморфних та нанокристалічних систем Al/Fe-РЗМ-ПМ в реакціях виділення водню.

Об'єкт дослідження: Температурно ініційоване наноструктурування та зумовлені ним зміни властивостей аморфних сплавів систем Al/Fe-РЗМ-ПМ, (де РЗМ ≡ Y, Dy, Gd, Tb; ПМ ≡Ni, Fe, Nb)

Предмет дослідження: вплив наноструктурних перетворень на механічні, електричні, магнітні, корозійні та електрокаталітичні властивості аморфних металевих сплавів систем Al/Fe-РЗМ-ПМ.

Методи дослідження. В дисертаційній роботі використані сучасні методи дослідження, а саме: диференціальну скануючу калориметрію при різних швидкостях нагрівання для встановлення температур фазових переходів та розрахунку кінетичних параметрів утворення наноелементів у аморфній металевій матриці; Х-променевий метод вивчення структури, на основі якого розраховано параметри перших координаційних сфер, змодельовано ближнє впорядкування атомів, а також розраховано розміри та встановлено тип структур утворених внаслідок температурної модифікації АМС; наноелементи різної

дисперсності та складу охарактеризовані методами високороздільної трансмісійної електронної мікроскопії, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійним мікроаналізом; механічні властивості АМС досліджено вимірюванням мікротвердості за Вікерсом; методи дослідження магнітних властивостей; атомно-силову мікроскопію для вивчення стану поверхні зразків; методи електрохімічної імпедансної спектроскопії, хронопотенціометрії та вольтамперометрії для дослідження корозійної тривкості зразків, їх електрохімічних та електрокаталітичних (щодо реакції виділення водню) властивостей.

Використаний набір експериментальних методів, комплекс програмного забезпечення для опрацювання одержаних результатів створює основи для системного обґрунтування взаємозв'язку особливостей формування наноструктури та фізико-хімічних властивостей нанофазних композитів на основі алюмінію. Використання декількох взаємодоповнюючих методів досліджень, а також комплексне використання набору сучасних методик, відтворюваність експериментального матеріалу дозволяє зробити висновки про обґрунтованість та достовірність отриманих результатів, що відповідають сучасним уявленням в галузях фізичної хімії, неорганічної хімії та хімічного матеріалознавства.

Наукова новизна одержаних результатів. Основні наукові результати, які вперше отримані в дисертаційній роботі ґрунтуються на результатах фізико-хімічних досліджень двох груп АМС: I - $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$, $Al_{87}Dy_5Ni_8$, $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$ та $Al_{87}Dy_5Fe_8$ та II - $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, зокрема:

– розраховано кінетичні параметри нанокристалізації для АМС $Al_{87}РЗМ_5ПМ_8$, а саме значення коефіцієнта k_0, який пропорційний кількості зародків кристалізації, та константи швидкості нанокристалізації k. Виявлено, що найбільшою термічною стабільністю володіють Al-АМС з додатками Fe, що підтверджують найнижчі значення k і k_0 (2,3–2,82) $с^{-1}$ та (8,44–89,6)$\cdot 10^{22}$ $с^{-1}$, відповідно, зсув температур кристалізації в бік вищих температур до 100 К та найвищі значення енергії активації кристалізації (233–333 кДж/моль). Вперше

встановлено, що внаслідок легування залізом кристалізація є дифузійно-контрольованою. Це призводить до утворення найменших, порівняно з іншими дослідженими АМС на основі алюмінію, нанокристалів розміром 4–6 нм, ріст яких відбувається в 1D вимірі з утворенням видовжених структур, оточених аморфною матрицею збагаченою атомами Fe/Ni та РЗМ. Водночас ріст нанокристалів під час термообробки інших АМС відбувається у 2D вимірах за рахунок міжфазового контролю.

- встановлено, що кластероподібну структуру АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ формують неіонізовані атоми, а саме пари Fe–Fe, Fe–РЗМ та Nb–Nb. Процес кристалізації є дифузійно-контрольованим, при цьому ніобієві дифузійні шари на межі кластер | об'єм АМС запобігають росту та об'єднанню наночастинок. Легування 2 ат % РЗМ базового сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ помітно підвищує характеристичні температури кристалізації (збільшує стабільність АМС до термообробки) і, відповідно, енергію активації процесу. Значення k і k_0 для Fe-АМС, які леговані РЗМ становлять (1,1–1,19) $с^{-1}$ та $(0{,}024–9{,}79)\cdot10^{37}$ $с^{-1}$, відповідно.
- проведено порівняння механізмів та складу продуктів кристалізації АМС у умовах динамічного та ізотермічного відпалу. Показано, що першому випадку утворюється метастабільна ІМС $Al_{23}Ni_6РЗМ_4$, яка за вищих температур розкладається за схемою: $Al_{23}Ni_6РЗМ_4 \rightarrow Al_3Ni + Al_{19}Ni_5РЗМ_3$. Водночас ізотермічний одногодинний відпал сплавів за температур завершення трьох етапів кристалізації призводить до утворення спочатку нанокристалів Al(РЗМ), а за вищих температур – також термодинамічно стійких ІМС Al_3Ni, $Al_{19}Ni_5РЗМ_3$ або $Al_8ПМ_4РЗМ$ (для АМС складу Al-Ni-РЗМ та Al-Ni/Fe-РЗМ, відповідно). Виявлено, що особливістю АМС $Al_{87}Dy_5Fe_8$ є його кристалізація у п'ять стадій, з формуванням нанокристалів твердого розчину Al(Dy) та утворення ІМС $Al_{10}Fe_2Dy$.
- зафіксовано п'ять стадій температурної зміни електроопору, встановлено, що в температурному інтервалі від 300 К до температури максимуму першої стадії кристалізації Al-АМС поводять себе напівпровідники через зміну

локального порядку розміщення атомів (I етап); сталість значень електроопору під час утворення межі поділу кластер / аморфна матриця (II етап); зростання провідності внаслідок формування нанокристалів Al / Al(R) (III етап) та IMC (IV етап) і, як результат, збільшення кількості точок електричного контакту, що підтверджено HRTEM; різке зростання електроопору через збільшення розмірів кристалів та зменшення кількості точок електричного контакту (V етап). Показано, що II–IV характеристичні інтервали зміни електроопору повністю збігаються з етапами кристалізації зразків за даними ДСК-аналізу, а метод вимірювання електроопору є чутливішим до структурних перетворень порівняно з ДСК.

– за результатами ЕІС розраховано товщину захисних шарів АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_8$ яка становить 27,4; 19,6 та 22,1 нм відповідно. Введення у склад АМС Fe приводить до утворення первинного щільного та пористого шарів товщиною 47–52 та 255–336 нм, відповідно, для яких характерний дірковий тип провідності. Розрахунки за рівнянням Мотт-Шотки показали, що захисні оксо-гідроксидні шари на поверхні всіх інших сплавів системи Al-Ni-РЗМ володіють напівпровідникові властивостями *n*-типу. Встановлено, відпал усіх АМС призводить до зміни типу провідності поверхневих шарів на протилежний.
– Al-АМС проявляють електрокаталітичні властивості в реакції виділення водню з лужних розчинів, яка переходить з кінетичної у дифузійно-контрольовану область протікання процесу при –(0,7÷0,8) В. Показано, електрохімічна активність АМС щодо РВВ зумовлена накопиченням на поверхні електрода дрібнодисперсних частинок металевого Ni в результаті електрохімічного окиснення-відновлення поверхні АМС.
– одногодинний відпал $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ за температур першої стадії кристалізації як на повітрі, так і у вакуумі призводить до агломерації вихідних поверхневих наноутворень. В свою чергу відпал у вакуумі призводить до зменшення різниці між механічними властивостями контактної та зовнішньої поверхонь відповідних сплавів. Одногодинний відпал в атмосфері повітря

значення мікротвердості зовнішньої сторони вирівнюються до значень ~12 ГПа, тоді як для контактної поверхні вони зростають на 10–50 % і коливаються у діапазоні 9,5–15,5 ГПа

- досліджено електричні властивості АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$, де РЗМ – метали ітрієвої підгрупи (Y, Gd, Tb та Dy), окремо для обох поверхонь стрічкових зразків. Виявлено, що величина питомого електричного опору зовнішньої сторони стрічки (як до, так і після відпалу) є суттєво (на один-два порядки) вищою порівняно з контактною поверхнею, що пояснюється їх різною морфологією і, відповідно, різною товщиною захисного оксидного шару, який формується під час зберігання зразків на повітрі.
- АМС системи Fe–Nb–B-РЗМ розділено на дві групи залежно від величини магнітонеоборотного ефекту (MI-ефект). Для сплавів першої групи (Y- та Gd-леговані АМС) характерні відносно низькі значення ступеня магнітної необоротності при 2 К – близько 5 % за низьких температур, тоді як у випадку другої групи (сплави леговані Dy та Tb) – більш ніж 50 %. Показано, що така різниця щодо величин MI-ефекту пов’язана з формуванням специфічної магнітної доменної структури, а саме т. зв. структури “відбитків пальців”, яка викликає ефект блокування на атомному рівні саме для Tb- та Dy-легованих зразків. Виявлено, що початкова магнітна сприйнятливість μ також суттєво відрізняється для цих двох груп сплавів. Якщо сплавам $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ характерне високе значення μ (530 та 750, відповідно), то у АМС другої групи додатки РЗМ викликають локальну магнітну анізотропію, яка відповідає за зниження магнітної сприйнятливості майже у п’ять разів.
- АМС-електроди системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy) апробовано в макеті електролізера для добування водню (E = –1,1 В) з 1,0 М розчинів КОН показали збільшення виходу водню у 1,5–5 разів при переході від базового до РЗМ-легованих (2 ат. %) АМС та на 1–2 порядки при заміні вихідних сплавів на відпалені.
- запропоновано метод миттєвого фіксування ЕРС в гальванічному елементі в низько концентрованих розчинах з однойменним катіоном до основного

компоненту сплаву. Вперше встановлено термодинамічні характеристики поверхневої нанокристалізації та відсоткову частку нанокристалів.

Практичне значення одержаних результатів.

Аморфні сплави на основі алюмінію та заліза вирізняються високою міцністю у поєднанні з особливими електричними, магнітними, хімічними властивостями, що визначає напрямки їхнього цільового використання.Отримані результати наукових досліджень структурування, корозійної тривкості, каталітичної активності, механічної міцності стрічкових сплавів систем Al-РЗМ-ПМ (де РЗМ - рідкісноземельний метал Y, Dy та Gd, ПМ - d-елемент Ni, Fe), які захищені патентами. Зокрема,

- запропоновано спосіб виявлення нанокристалізації у АМС, який базується на реєстрації миттєвої зміни електрорушійної сили між електродами у момент одночасного занурення в розчин солей з однойменними іонами. Показано, що поверхнева нанокристалізація відбувається вже через 15 хв ізотермічного відпалу.
- запропоновано спосіб одержання тернарних сполук кристалічної ромбічної структури типу $Gd_3Ni_5Al_{19}$ з аморфних сплавів Al-Ni-РЗМ, що скорочує час синтезу тернарної сполуки з пресованих у таблетки при p = 300 МПа і t = 430 °С порошків Gd AL, Ni (99,99 %) від 300 годин при 600 °С до 1 год з АМС при 365 ± 5 °С
- запропоновано спосіб підвищення мікротвердості шляхом нанокристалізації при температурі до першого етапу кристалізації виділення нанокристалів базового металу. В нанокристалічних системах (<50 нм) велика частка атомів знаходиться на поверхні поділу фаз або безпосередньо наближені до неї. Така ультрадисперсна зеренна структура і розвинута міжфазна поверхня є причиною високої мікротвердості АМС.
- запропоновано використовувати композицію на основі Al-Ni-Y-РЗМ та Fe-Nb-B-РЗМ, де як РЗМ використовується Gd, який сприяє формуванню на поверхні оксидно-гідроксидних шарів, підвищує корозійну тривкість та електрокаталітичну активність. Присутність в матеріалі багатокомпонентних

плівок РЗМ сприяє стабілізації аморфної фази. З однієї сторони, РЗМ є ефективними рафінуючими додатками. З іншої сторони, вони, як поверхнево-активні елементи, розміщуються на поверхні поділу фаз, зміцнюють ці поверхні і затримують розвиток на них дифузійних процесів. РЗМ виявляють позитивний вплив на структурну стабільність АМС.

– отримані результати фундаментального та прикладного характеру впроваджуються в навчальний процес підготовки фахівців за спеціальністю – хімія, фізика металів та науково-технічна експертиза у Львівському національному університеті імені Івана Франка, а також у інших навчальних закладах з хімічним, фізичним та матеріалознавчим профілями. Зокрема, відомості про особливості кінетики наноструктурування аморфних металевих сплавів на основі алюмінію та їхні фізико-хімічні властивості використовуються для вдосконалення лекцій та лабораторних робіт з курсу «Фізична хімія» та “Корозія та антикорозійний захист” кафедри фізичної та колоїдної хімії та “Сучасні неорганічні матеріали” та “Електричні і магнітні властивості неорганічних матеріалів” кафедри неорганічної хімії у Львівському національному університеті імені Івана Франка. Відомості про структурні зміни, а саме композиційне та топологічне впорядкування атомів, утворення кластерної структури у аморфних та наноструктурованих сплавах використовують у лекційних курсах з дисциплін «Наноструктуровані системи», «Нанокомпозити», «Наноструктури», «Хімічні джерела струму», «Фізика кластерних і наноструктурних систем», «Фізика невпорядкованих систем», «Фізичне матеріалознавство» та циклів лабораторних робіт.

Особистий внесок здобувача. Здобувач особисто здійснила пошук і аналіз наукової літератури за темою дисертації. Визначила та обґрунтувала методи наукових досліджень. Автором самостійно здійснено більшість експериментальних досліджень, статистичну обробку отриманих даних. Дисертанту належить основна роль на всіх етапах дослідження, яка полягає у виборі наукового напрямку, постановці завдань, виборі об’єктів та методів дослідження, аналізі літературних даних. Стрічки АМС на основі алюмінію та заліза отримано

в Інституті металофізики імені Г. В. Курдюмова НАН України та надано для досліджень д.ф.-м. н. Носенком В.К. Х-променеві дифракційні дослідження були проведені на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка спільно з проф. Котуром Б. Я. та асп. Мікою Т. М. Розрахунок параметрів ближнього впорядкування атомів проведено на кафедрі фізики металів спільно з проф. Мудрим С.І. та старшим наук. співробітником Куликом Ю.О. Дослідження АМС методом електронної скануючої мікроскопії проведено спільно з інженером І кат. науково-технічного і навчального центру низько температурних досліджень Серкізом Р. Я., а атомної силової мікроскопії спільно з доцентом кафедри фізики твердого тіла Еліяшевським Ю. І. Дослідження методами високороздільної електронної трансмісійної мікроскопії, електрохімічної імпедансної спектроскопії, магнітних властивостей та електроопору відбувалися у Сілезькому університеті, Катовіце, Польща, спільно з проф. А. Хробак, проф. Гж. Ганечок, проф. М. Каролюс, проф. А. Будньок. Інтерпретацію обговорення, узагальнення результатів та висновків дисертаційної роботи проведено разом з проф. Решетняком О.В. та доц. Ковбуз М.О.

Автор брала участь у виборі наукового напряму, формулюванні мети і завдань, виконання експериментальних досліджень, інтерпретації результатів дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук Міки Тараса Мирославовича та керувала виконанням дисертаційної роботи дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук Даниляк Марії–Олени Михайлівни. З наукових праць, опублікованих у співавторстві, в дисертаційній роботі використано тільки ті ідеї та здобутки, що є особистим внеском здобувача.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідались і обговорювались на міжнародних та вітчизняних конференціях, а саме: Результати роботи були представлені на міжнародних та вітчизняних конференціях. Серед них X^{th} Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter (27–30 September 2009, Sulmona-l’Aquila, Italy); XIV Liquid and Amorphous Metals Conference (11–16 July 2010, Rome, Italy); Проблеми

корозії та протикорозійного захисту матеріалів (2010, Львів, Україна); XVIIth International seminar on physics and chemistry of solids ISPCS'11' (12-15 June 2011, Bystre, Poland); «Львівські хімічні читання» (2011, 2021 Львів Україна); XVI Polish – Ukrainian Symposium «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications» (August 28-31, 2018, Lublin, Poland); VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного ана-лізу», присвячені 100-річчю Національної академії наук України (4–7 червня 2018, Львів, Україна); 7th International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" NANO–2019 (August 27-30, 2019 Lviv, Ukraine).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 51 наукову роботу, а саме: 1 монографію, 36 статей (зокрема, 14 –у наукових фахових виданнях України, 20 – у наукових журналах, що індексуються міжнародними наукометричними базами Scopus та/або WoS), 1 патент України на винахід та 5 патентів на корисну модель, 8 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня. Основні результати дисертації розкрито насамперед в 5 публікаціях у виданнях, які віднесені до першого (Q1) та 9 – до третього (Q3) квартилів, відповідно до класифікації SCImago Journal Rank.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, шести розділів, висновків, списку використаної літератури і додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 445 сторінок, у тому числі основний текст – 370 сторінок. Робота містить 74 таблиць, 163 рисунки. Список використаної літератури нараховує 431 найменування.

РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Аморфні металеві сплави: способи отримання та напрямки їх застосування

На сьогодні запропоновано достатньо широкий спектр способів одержання метастабільного стану металевих матеріалів, які часто розвивалися незалежно, ініційовані технологічними проблемами різного плану. Уперше металічну речовину в аморфному стані було отримано Вуртцом (1845 р.) у процесі осадження тонкого шару нікелю на залізі при розкладі його фосфату [1, 2]. Однак, до відкриття дифракції Х-променів, ніхто не здогадувався про структуру такого покриття. У 1947-1950 роках методами електролітичного та хімічного осадження отримано корозійнотривкі, високоміцні плівки Ni-P і Co-P [1, 3] і лише через деякий час виявлено аморфність цих покриттів.

Перші систематичні дослідження аморфних металевих плівок, одержаних напиленням матеріалу на охолоджені до низьких температур підкладки, належать групі дослідників під керівництвом В. Буккеля [4]. Отримані ними покриття були аморфними, але швидко кристалізувалися вже за кімнатної температури. У 1966 р. В. Фельш помітив, що додавання кремнію до таких композицій не тільки сприяє їх аморфізації, але й суттєво підвищує тривкість такого стану за підвищених температур [5].

Другий етап досліджень АМС пов’язаний з роботами А. А. Бочвара [6], В. Гоффмана [7] та І. В. Саллі [8], які систематично вивчали процеси кристалізації. Ними встановлено, що швидке затвердівання зумовлює пересичення твердих розчинів евтектичних і перитектичних сплавів. Ці роботи стали підґрунтям розробки технології швидкісного затвердівання металічних сплавів.

До третьої групи досліджень АМС можна віднести роботи групи П. Дювеза [9], у яких вони описали, що швидке охолодження розплаву металевої

Таблиця 1.1 - Вплив швидкості охолодження розплаву на структурний рівень після затвердівання [6]

Інтервал швидкостей охолодження, К/с	Процес	Отриманий ефект
$10^1 – 10^4$	Неперервна розливка, лиття під тиском, розпилення	Зменшення внутрішньо-дендритної ліквації, розміру зерен, віддалей між гілками дендритів
$10^3 –10^6$	Початок технології швидкого охолодження	Аморфний стан
$10^6 – 10^9$	Надшвидке охолодження	Метастабільні пересичені тверді розчини, утворення нових метастабільних фаз, утворення аморфного стану
$10^9 – 10^{10}$	Окремі наукові експерименти	

композиції виключає явище несумісності компонентів. Однак, повинна виконуватися умова, що відвід тепла від розплаву є настільки швидким, що кінетично пригнічується виникнення зародків кристалів у переохолодженому металевому матеріалі (табл. 1.1). Природа та форма матеріалу визначає критичну швидкість охолодження за якої можливе одержання аморфних матеріалів (рис. 1.1).

У 1960-х роках перші аморфні сплави синтезовано за дуже високих швидкостей охолодження (10^5–10^6 К/с), унаслідок чого було одержано стрічку товщиною лише кілька десятків мікрометрів. Завдяки оптимізації елементного складу і співвідношення компонентів активізувався синтез об’ємних зразків АМС з достатньою в’язкістю вихідного розплаву, що дозволило отримувати їх за нижчих швидкостей охолодження (10^2–10^3) К/с [7].

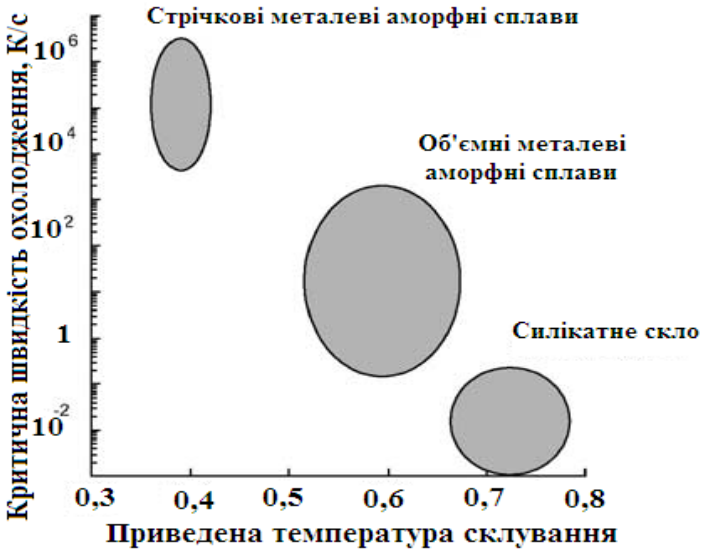


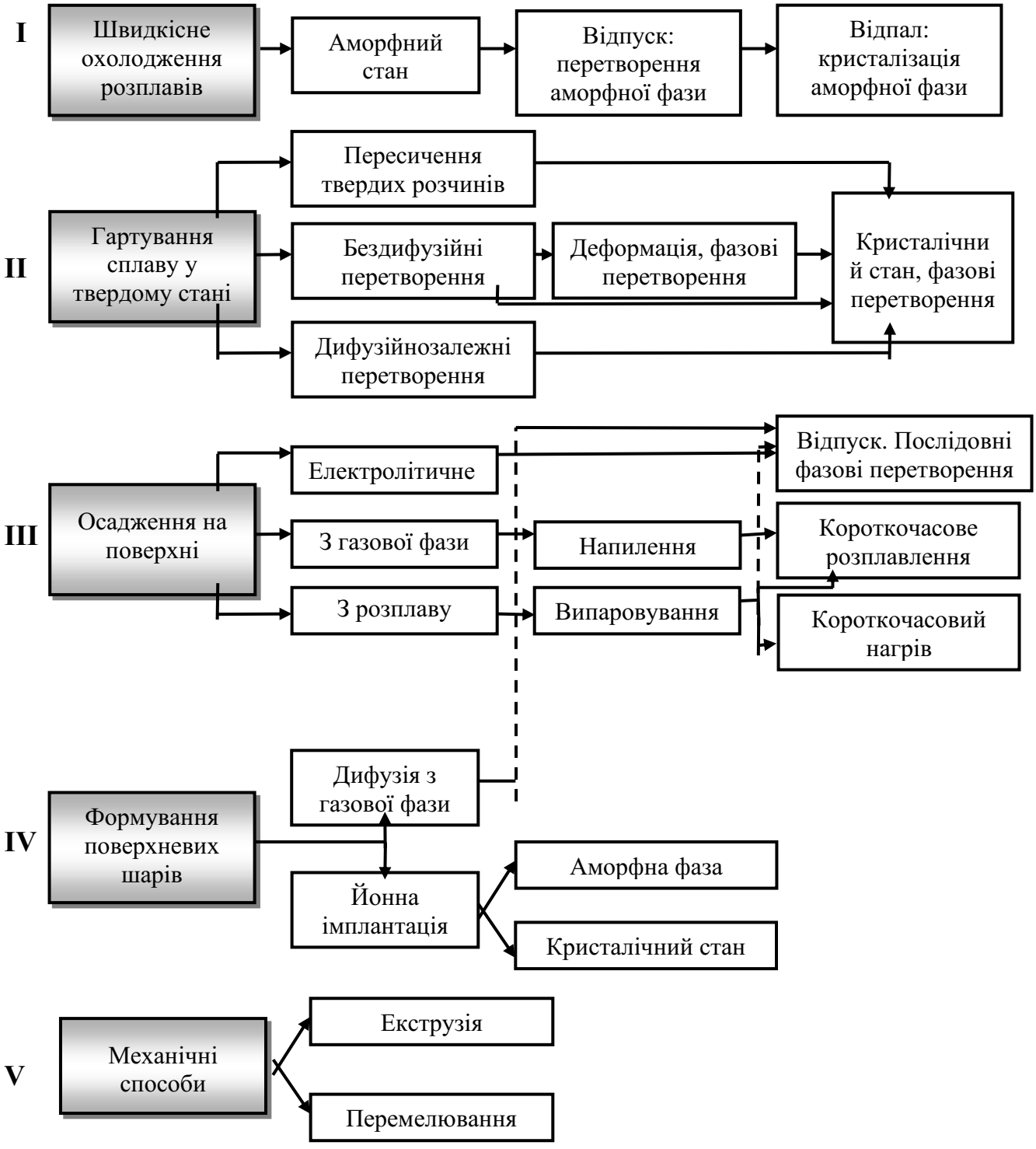
Рисунок 1.1 – Зв’язок температурних меж склування з критичною швидкістю охолодження розплаву при одержані аморфних структур [10]

За наступні кілька десятиліть багато досліджень було присвячено пониженню критичної швидкості охолодження для одержання таких сплавів. Проте успіху було досягнуто лише у кінці 1980-х – на початку 1990-х [11–13], коли аморфні сплави стали одержувати за швидкостей охолодження навіть близьких до 1 К/с, тоді як розміри (діаметр) зразків знаходились у межах від 15 до 80 мм [14–21]. Ці досягнення в одержанні об’ємних аморфних сплавів пришвидшили вивчення здатності сплавів різного компонентного складу до утворення аморфної структури і їх фундаментальних властивостей.

Стан твердих матеріалів можна регулювати за допомогою зміни швидкості охолодження розплаву, однак, їхні фізико-хімічні властивості в основному залежать від компонентного складу. Основні способи отримання [3] метастабільних аморфних сплавів подано у таблиці 1.2. Із розширенням цілеспрямованого застосування нерівноважних металевих сплавів збільшується також кількість способів їх отримання і модифікацій уже відомих методик.

Методи гартування з рідкого стану, а саме надшвидкого охолодження розплавів (НШОР) зі швидкостями 10^5–10^7 К/с, виявились най перспективнішими для отримання матеріалів з особливими властивостями. Технології, що грунтуються на цих методах, дозволяють в екстремально нерівноважних умо-

Таблиця 1.2 - Способи одержання аморфних та мікро(нано)кристалічних сплавів



вах твердіння реалізувати особливі структурні і фазові стани [4, 5, 9]. На рис. 1.2 зображено діаграму, яка на прикладі алюмінієвих аморфних сплавів [10] ілюструє альтернативне утворення аморфної чи кристалічної фази залежно від швидкості охолодження розплаву. Унаслідок надшвидкого охолодження роз-

плаву металу / сплаву, рідина кристалізується, коли температура T є нижчою за температуру плавлення / температуру ліквідусу ($T_{пл}$ / $T_{лік}$). Щоб одержати склувату структуру, швидкість охолодження має бути на стільки високою, щоб заморозити рідину ще до того, як кристали встигнуть зародитись і, тим більше, почнуть рости. У цьому процесі рідина переходить у стан скла за температури, яка називається температурою склування ($T_{скл}$). Коли склуватий матеріал нагрівати, він може перетворюватись в суперохолоджену рідину за $T_{скл}$. При цьому необхідна для переходу у суперохолоджений стан кількість енергії є зовсім незначною порівняно із процесом кристалізації, однак, фізико-хімічні властивості зразка змінюються дуже сильно [9, 10].

За $T_{скл}$ відбувається скачок фізико-хімічних параметрів сплаву: питомого об'єму, температурного коефіцієнту лінійного розширення, питомої тепломності, енергії активації кристалізації та ін. Експерименти показують, що $T_{скл}$ є менш чутлива до швидкості нагрівання, ніж $T_{пл}$, і може служити надійнішим показником експлуатації АМС порівняно з температурами, які отримують за положенням ДСК-максимумів [11]. Кривій *а* на рис. 1.2 відповідає така швидкість охолодження, за якої розплав перетворюється у переохолоджену рідину, а далі – у тверде аморфне тіло. За менших швидкостей охолодження розплаву

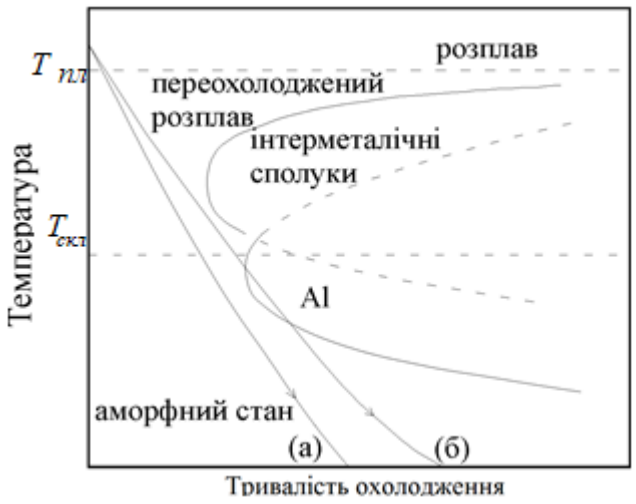
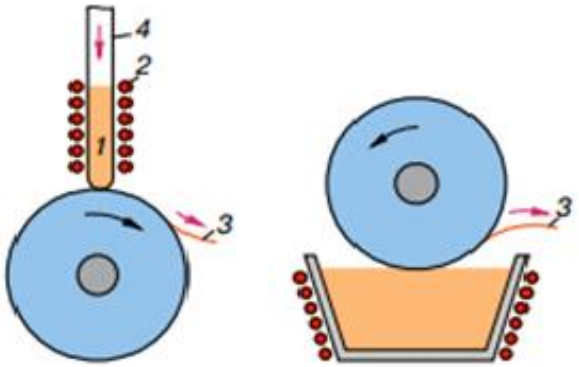


Рисунок 1.2 – Схематична ілюстрація двох типів кривих охолодження розплавів РЗМ-Ni-Al [10]. $T_{пл}$ – температура плавлення сплаву, $T_{скл}$ – температура склування. Криві *а* і *б* – пояснення див. у тексті.

можливе отримання частково кристалізованого АМС (крива *б*). При цьому, залежно від складу розплаву, а також швидкості його охолодження, можливе утворення мікрокристалів Al і/або інтерметалічних сполук. Так, із сплаву $Al_{88}La_6Ni_6$ за швидкості обертання масивного охолоджувального барабану 8,25 м/с простежується виділення інтерметалічних сполук La_3Al_{11} та $LaAl_2$ без виділень нанокристалів Al [12]. При збільшенні швидкості обертання охолоджуючого барабану до 11,00 м/с виділяється тільки La_3Al_{11}, а при 22,00 м/с отримано цілком аморфний сплав. Такий характер аморфізації сплавів дозволяє стверджувати, що області існування різних інтерметалічних сполук на приведеній діаграмі, очевидно, не співпадають. Таким чином є можливість контролювати мікроструктуру деяких сплавів ще на стадії їх отримання без додаткової термічної обробки.

Окрім цього, характер кристалізації АМС при охолодженні та нагріванні відрізняється. Наприклад, результати ДСК та Х-променевої дифракції для сплаву $Al_{88}La_6Ni_6$ підтверджують виділення під час першого етапу кристалізації чистого Al, а наступних етапів – інтерметалічних сполук [12, 13]. Можна припустити, що область існування інтерметалічних сполук та Al на приведеній вище діаграмі (рис. 1.2) перетинаються кривою нагрівання знизу. Тому, залежно від швидкості нагрівання, можна на першому етапі кристалізації отримати нанокристали Al, які при охолодженні розплаву не утворюватимуться.

На практиці швидке охолодження рідкого металу з метою одержання аморфної структури реалізують двома методами: 1) рідкий метал наносять (виливають) на зовнішню циліндричну поверхню масивного диска (циліндра), що обертається; 2) розплав витягується обертовим диском (рис. 1.3). Металевий диск або циліндр виготовляють з матеріалу, що володіє високою тепло провідністю (мідь, бронза, латунь). Струмінь розплавленого металу (рис. 1.3, *а*) витікає під невеликим тиском (0,2 атм) через інжекційне сопло, зроблене з плавленого кварцу або алюміній оксиду. Струмінь потрапляє на поверхню обертового диска і твердне у вигляді безперервної стрічки шириною від 1 до 20 мм і товщиною 20–40 мкм. У другому методі (рис. 1.3, *б*) загострений обвід диска



а *б*

Рисунок 1.3 – Схема приладу для отримання аморфних сплавів гартуванням з рідкого стану: *а* – нанесення сплаву на металічний диск або циліндр, що обертається; *б* – видалення розплаву диском, що обертається. *1* – розплав, *2* – нагрівач, *3* –аморфний сплав у вигляді безперервної стрічки (*а*) та коротких лусочок фольги (*б*), *4* – кварцова трубка [14]

захоплює розплав, який твердне на його поверхні і далі відділяється у вигляді коротких шматочків фольги. Частота обертання диска або циліндра повинна бути такою, щоб забезпечити лінійну швидкість обвода не менше 50 м/с.

У зв'язку з особливостями технології виливу на охолоджуючий елемент (мідний циліндр), для стрічкової форми АМС розрізняють зовнішню (*з*) і контактну (*к*), що безпосередньо контактує з охолоджуючим елементом, поверхню. Незважаючи на незначну різницю у тривалості охолодження між контактною і зовнішньою поверхнями (10^{-5} $с^{-1}$), вони дещо відрізняються не лише за елементним складом, але й рівнем структурованості.

Експериментально аморфність металевих і неметалевих речовин підтверджують за відсутністю характерних для кристалів дифракційних максимумів на Х-променевих дифрактограмах, нейтроно- і електронограмах зразків. Аморфні системи характеризуються, з одного боку, відсутністю дальнього порядку, тобто строгої періодичності розташування атомів у мікрооб'ємі, а з іншого – наявністю ближнього порядку, тобто упорядкованим розподілом координат найближчих сусідів для будь-якого атома [15]. Аморфні метали часто називали матеріалами майбутнього, що зумовлено унікальністю їх властивостей, які не

Таблиця 1.3 - Властивості і галузі застосування аморфних металевих матеріалів на основі заліза [14]

Властивості	Застосування	Склад сплаву
Висока міцність, висока в'язкість	Дріт, армуючі матеріали, пружини, ріжучий інструмент	$Fe_{75}Si_{15}B_{10}$
Висока корозійна стійкість	Електродні матеріали, фільтри для роботи у розчинах кислот, морській воді, стічних водах	$Fe_{45}Cr_{25}Mo_{10}P_{13}C_7$
Висока магнітна індукція насичення, низькі магнітні втрати	Осердя трансформаторів, перетворювачі, дроселі	$Fe_{81}B_{15}C_2$
Висока магнітна проникність, низька коерцитивна сила	Магнітні головки і екрани, магнітометри, сигнальні пристрої	$Fe_5Co_{70}Si_{10}B_{15}$
Сталість модулів пружності та температурного коефіцієнта лінійного розширення	Інварні й елінварні матеріали	$Fe_{83}B_{17}$

зустрічаються у звичайних кристалічних металів. Як приклад можна навести області застосування АМС на основі заліза (табл. 1.3).

АМС вже досить широко використовують для створення малогабаритних трансформаторів, високочутливих датчиків, сенсорних пристроїв (датчики розмірів, скручуючих моментів, сили удару, швидкості газових потоків, обсягу витікаючої рідини і т.д.). Сенсорні пристрої, виготовлені на основі аморфних сплавів, можуть працювати у найскладніших умовах завдяки високим характеристикам пружності, ізотропності, електромагнітних та інших властивостей [12]. АМС володіють найкращими бар'єрними властивостями, оскільки дифузія навіть водню через аморфні шари утруднена внаслідок нерегулярності атомної структури. Особливо хорошими бар'єрними властивостями володіють аморфні сплави тугоплавких металів, наприклад Re – Ta, Re – Nb [16].

1.2 Об’ємні аморфні металеві сплави

Об’ємні масивні металеві аморфні сплави – новий клас технічних матеріалів, які мають унікальні механічні [13, 19], теплові, магнітні [13, 19] і корозійні [13, 20, 21] властивості. Ці властивості є набагато привабливішими порівняно з властивостями звичайних кристалічних сплавів і дуже затребувані у широкому діапазоні інженерних застосувань (табл. 1.4). Проте найбільш перспективним з огляду на економічні фактори є використання об’ємних АМС на основі заліза з достатньо високою склоутворюючою здатністю.

Найбільшу схильність до об’ємної аморфізації (у порядку її зменшення) мають сплави на основі Pd [13, 22, 23], Zr [24–27], La, Ni [28], Pr, Cu [29–31], Co, Fe [17, 18, 20–22] та інші. Водночас, аналізуючи літературні джерела, не знайдено інформації про синтез об’ємних аморфних сплавів на основі W, Mo, Cr, Ta, Nb та V.

Таблиця 1.4 – Головні властивості та застосування об’ємних аморфних сплавів [13]

Властивості	Застосування
Висока міцність	Машинобудування
Висока твердість	Оптоволоконні матеріалі
Висока переломна міцність	Штампувальні матеріали
Висока ударно-переломна енергія	Інструменти
Висока зносостійкість	Ріжучі матеріали
Висока корозійна стійкість	Корозійно стійкі матеріали
Низька воднева проникність	Резервуари для зберігання водню
Високий коефіцієнт відбиття радіопроменів	Композитні матеріали, відбиваючі антени
Хороші магнітом’які властивості	Звуко- і відеозаписуючі прилади

Після відпалу за температури близької до температури кристалізації, спостерігається структурний перехід аморфної фази у кристалічну. Утворення

квазікристалів нанометрових розмірів призводить до ефекту зміцнення аморфної матриці. Якщо ж температура відпалу перевищує температуру кристалізації, то, зазвичай, утворюється велика кількість грубозернистих фаз (Лавеса і ін.) і матеріал окрихчується. Основними відмінностями механічних властивостей об'ємних аморфних сплавів за кімнатної та підвищеної температури порівняно з відповідними кристалічними фазами, є:

– вища межа міцності і менший модуль Юнга;
– більша величина пружної деформації (до 2 %),
– більша пружна енергія до межі текучості;
– відсутність помітної пластичної деформації за кімнатної температури через неоднорідності деформації [32].

Раціональне легування об'ємних АМС і їх подальша спеціальна термічна обробка (часткова нанокристалізація) дозволила легко отримати наноструктурні масивні матеріали різного призначення (табл. 1.4). Проте слід зазначити, що далеко не усі об'ємні аморфні сплави покращують свої функціональні властивості при нанокристалізації.

Особливою характеристикою об'ємних АМС порівняно зі стрічковими, є їх набагато більша здатність до склування, яку прийнято пов'язувати з величиною інтервалу існування переохолодженої рідини ($\Delta T = T_{пл} - T_{скл}$). Якщо для стрічкових сплавів цей проміжок зазвичай не перевищує 5-10 К, і його іноді навіть важко ідентифікувати на кривих ДСК, то для об'ємних зразків ΔT може досягати значень ~100 К. Inoue [32] сформулював три емпіричних правила, які повинні задовольняти компоненти сплавів, щоб останні можна було отримати у вигляді об'ємних АМС: 1) практично всі об'ємні металеві сплави є три і більше компонентними; 2) атоми елементів сплаву повинні мати значну (>12 %) різницю у розмірах (атомних радіусах); 3) змішування головних компонентів сплаву повинне бути ендотермічним процесом. Зазначимо, що виключенням, яке не задовольняє ці правила, є сплави сімейств Pd–Cu–Ni–P і Pd–Ni–P [33]. Окрім того, усі об'ємні АМС (за винятком поодиноких випадків) є сплавами з глибокою евтектикою і низькою температурою плавлення $T_{пл}$. Об'ємні АМС

володіють подібним комплексом властивостей, як і звичайні АМС. Як і в стрічкових, в об'ємних АМС протікають процеси структурної релаксації, які характеризується широким спектром енергій активації, що є доказом близькості структурної будови обох видів сплавів.

Об'ємноаморфізовані злитки (стержні) перерізом від 3 до 200 мм^2 [13, 19–31, 33] одержують методом розливки розплаву під тиском у мідний кокіль у контрольованій атмосфері. Зберігаючи усі позитивні якості стрічкових, об'ємні АМС володіють двома додатковими перевагами: 1) вони вже можуть безпосередньо розглядатися як конструкційні матеріали, з яких можна виготовляти повноцінні елементи конструкцій (тоді як можуть використовуватися лише як армуючі компоненти); 2) під час їх досліджень можна застосувати, повний набір механічних випробувань і акустичних методів, які недоступні для стрічкових АМС; 3) з огляду на великий опір кристалізації (або здатності до склоутворення) об'ємні АМС дозволяють провести дослідження в тій температурній області, яка важкодоступна для стрічкових АМС, а саме поблизу $T_{скл}$ і до температури кристалізації, не допускаючи при цьому самої кристалізації і залишаючись в аморфній області. Це дає можливість детальніше вивчити природу аморфного стану [13, 19–31, 33].

1.3 Особливості невпорядкованої структури аморфних металевих сплавів

За останні кілька десятиліть досягнуто значних успіхів в дослідженні структури аморфних сплавів. Добре відомо, що атомна структура кристалічних матеріалів характеризується як ближнім, так і дальнім порядком розташування атомів, який має певну періодичність в усьому матеріалі. Однак, в аморфних сплавах дальній порядок як і періодичність відсутній. З'ясовано, що аморфні сплави можуть бути описані не лише випадковим, але ближнім та середнім порядком розташування атомів. Ближній порядок розташування атомів, який є універсальною особливістю структури усіх АМС, стосується найближчих сусідів в атомному оточенні. Він включає геометричний і хімічний ближній поря-

док [34]. Вивчення ближнього порядку в основному зосереджене на його геометрії. Середній порядок стосується другого чи третього найближчого сусіда в оточенні, тож його структура має великий вплив на формування аморфних сплавів.

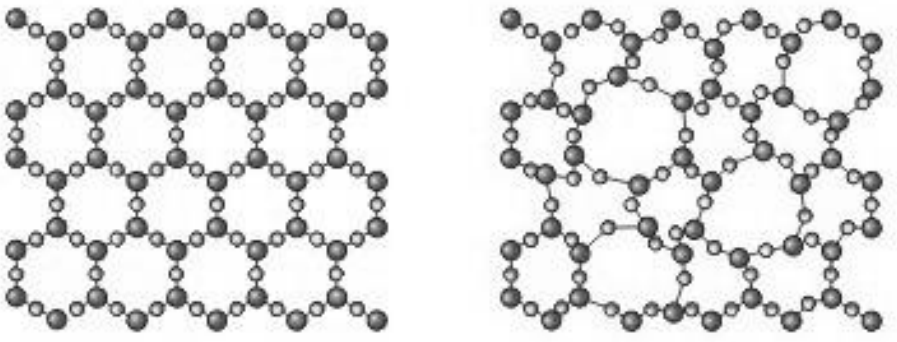
Топологічний ближній порядок, що відповідає за ступінь локального упорядкування, не має кристалічного аналога. Під час формування хімічного ближнього порядку довкола центрального атома організовуються атоми певної спорідненості, аналогічно як і у багатоатомних кристалах (рис. 1.4). На цьому ґрунтується можливість застосування кількісного опису компонентного складу ближнього порядку як в аморфних, так і в кристалічних системах [34, 35]. Тому для характеристики хімічного ближнього порядку аморфних сплавів запропоновано визначення ступеня порядку η_{AB}, пов'язаного парціальним координаційним числом Z:

$$Z_A = Z_{AA} + Z_{AB}; \qquad (1.1, а)$$

$$Z_B = Z_{BB} + Z_{BA}. \qquad (1.1, б)$$

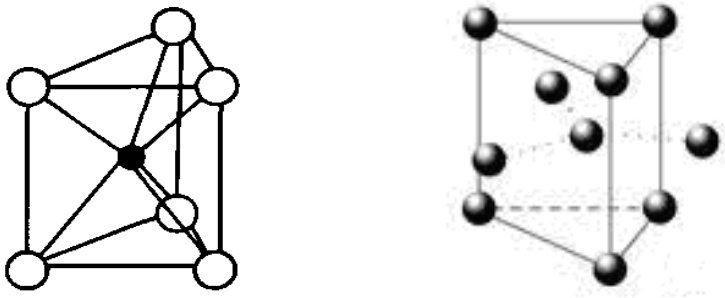
При цьому $Z_{AB} = (\chi_B/\chi_A)Z_{BA}$; де χ_j – частка атомів певного типу. Тоді вираз для ступеня ближнього композиційного порядку аморфної системи

$$\eta_{AB} = \frac{Z_{AB}(\chi_A Z_A + \chi_A Z_B)}{\chi_B Z_A Z_B} - 1 \qquad (1.2)$$



а *б*

Рисунок 1.4 – Відмінності упорядкованості сітчастої структури кристалічних (*а*) та аморфних (*б*) твердих тіл [36]



а *б*

Рисунок 1.5 – Моделі тригонально-призматичного оточення центрального атома А атомами В: *а* – тригональна призма, КЧ = 6; *б* – тригональна призма з трьома додатковими атомами напроти бічних граней, КЧ = 6 + 3 = 9.

практично збігається з формулою для визначення ближнього атомного порядку у бінарних кристалічних системах [35]. Для повністю невпорядкованих аморфних сплавів $\eta = 0$. Коли величина $\eta > 0$, то простежується розшарування, а при $\eta < 0$ – впорядкування системи, що є ймовірним для аморфних сплавів певного хімічного складу.

Топологічний порядок в аморфних сплавах порівняно з композиційним, тобто хімічним, коректно описати значно важче. Топологічний порядок у металевих аморфних сплавах переважно політетраедричний. Такий порядок несумісний з просторово розподіленим у трьох вимірах ближнім порядком, який існує у кристалах з трансляційною симетрією. Однак на поверхні зразка така політетраедрична структура можлива [37].

Результати спроб вирішити проблему двокомпонентних аморфних систем у рамках квазірідинної моделі підтвердили правильність стехіометричних уявлень про структуру аморфних тіл, що складається з подібних елементів: центральний атом А в оточенні атомів В у вигляді, наприклад, тригональної призми або тригональної призми з трьома додатковими атомами (рис. 1.5).

1.3.1 Кластерна модель структури аморфних систем

Використання методу молекулярної динаміки уможливлює вихід на

рівень окремих атомів під час дослідження нанокластерів і процесів їх росту. Отримані результати свідчать, що у деяких випадках виникають локальні формування внаслідок упорядкування на відстанях, що помітно перевищують міжатомні віддалі, що підтверджує існування середнього порядку. Особливо це стосується багатокомпонентних металевих сплавів, ближній порядок яких не пов'язаний з винятковою стабільністю "квазімолекулярних" одиниць, а є наслідком атомного упорядкування, що включає кілька десятків "локальних структурних одиниць", переважно з розмірами порядку 1–2 нм [38, 39].

Завдяки високій ефективності і достатній точності, поширеними при моделюванні твердих тіл є методи, що ґрунтуються на теорії функціоналу електронної густини. При цьому одним із найперспективніших методів моделювання є квантовий метод Монте-Карло, алгоритм якого спроможний у майбутньому моделювати поведінку систем, що складаються з мільйонів і мільярдів атомів [40]. Під час імітації модельних систем можливе враховування флуктуацій таких характеристик атомних утворень як густина острівців, ступінь шорсткості, форма часточок, поверхневі плівки тощо [41]. У випадку перетворень аморфних структур необхідно прийняти до уваги такі різні за своєю природою процеси: 1) дифузійний стрибок атома у вільний вузол перших трьох координаційних сферах; 2) десорбція атома з відкритої поверхні; 3) адсорбція атома на відкритій поверхні; 4) вихід атомів із закритих порожнин. Повну енергію взаємодії атома зі своїм оточенням визначають як суму елементарних взаємодій. Проте таке наближення часто неадекватно описує модельовану систему, що зумовлює використання варіанту, коли визначення енергії взаємодії для кожного локального оточення атома відбувається незалежно. Ймовірність дифузійного стрибка атома сорту k з вузла ґратки кластера a в позицію b визначають таким виразом:

$$P_{k(diff)} = \nu \exp\left(\frac{E_{k(diff)}}{k_B T}\right), \tag{1.3}$$

де ν – частота Дебая (зазвичай 10^{13} с$^{-1}$); k_B – стала Больцмана; T – абсолютна температура; $E_{k(diff)}$ – енергія активації дифузійного стрибка атома сорту k:

$$E_{k(diff)} = \sum_i n_i E_{i,k} - \sum_{i(a)} dE_{i,k} + \sum_{i(b)} dE_{i,k} \,. \qquad (1.4)$$

Тут $\sum_i n_i E_{i,k}$ – сумарна енергія ковалентної взаємодії атома k з сусідами, що його оточують у першій координаційній сфері; енергетичні поправки $\sum_{i(a)} dE_{i,k}$ описують зниження енергії активації для дифузійного стрибка з енергетично невигідного місця a; енергетичні поправки $\sum_{i(b)} dE_{i,k}$ враховують додатковий бар'єр для вбудовування атома сорту k у невигідну конфігурацію в позиції b.

Десорбція атома є окремим випадком дифузійного процесу, коли у першій координаційній сфері вузла, в який вбудовується атом, немає жодного атома. Енергетичний бар'єр, який потрібно здолати атому для десорбції, складається з двох доданків: енергії відриву атома від ґратки та енергії сублімації $E_{sub(i)}$, що залежить тільки від сорту атома. Застосування методу Монте-Карло на полі розміром 100×100 клітинок розташовують певну кількість рівномірно розподілених атомів, які потім зазнають стохастичних пересувань [41]. Якщо частинка потрапляє на незайняту клітинку, то вона там і залишається, в іншому випадку генерується нова частинка – кластер. Кількість кроків пересувань задається заздалегідь, а кількість частинок рахують після генерації. Процес моделювання простежується доти, доки розташування атомів/частинок перестане принципово змінюватися. Як свідчить рис. 1.6, при вихідній концентрації часточок C = 0,0945 (частка клітинок заповнена частинками) зі збільшенням температури та числа зв'язків n<4 розміри кластерів збільшуються. При n = 4 кластер великого розміру формується на межі поля моделювання. При подальшому підвищенні температури і заданій концентрації C = 0,0945 кластери вже не формуються, а навпаки, збільшується концентрація рухливих атомів. Отже, n = 5 при C = 0,0945 є критичним для подальшого формування кластерів. Зі збільшенням концентрації у ~2 рази (до C = 0,18) розміри кластерів так само зростають, а час стабілізації системи зменшується. При n = 4 формуються кластери у середині поля моделювання. Критична точка початку подрібнення кластерів також дорівнює n = 5, проте досягається у 5 разів швидше (рис. 1.7).

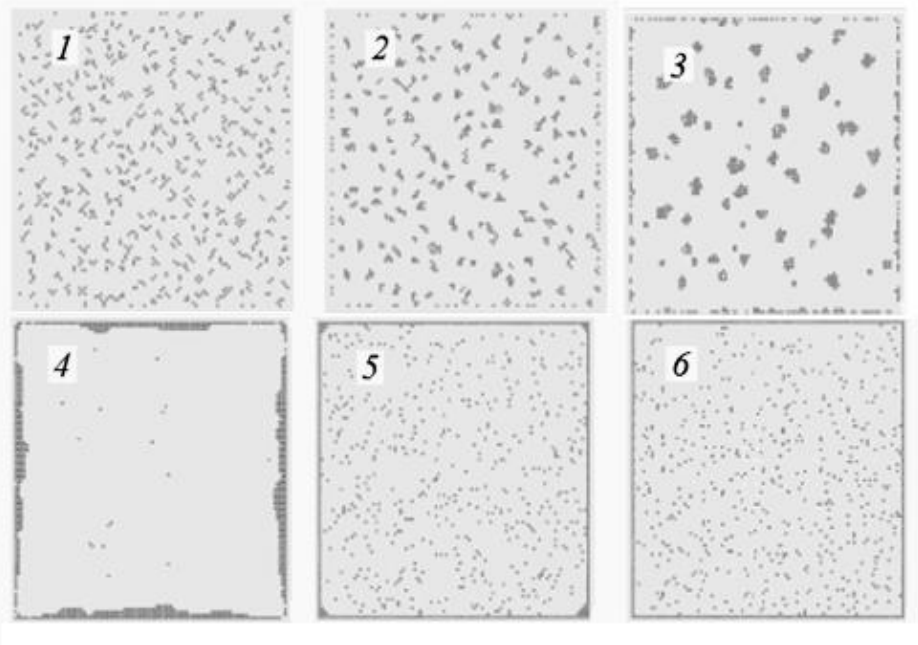


Рисунок 1.6 – Розташування атомів у полі моделювання Монте-Карло при кількості зародків у кластері *n*. Зображення якісно перестають змінюватися після 60, 200, 700, 6000, 10000, 10000 кроків при збільшенні кількості зв'язків у кластері від *n*=1 до 6, відповідно (*n* відповідає номеру рисунку) [41].

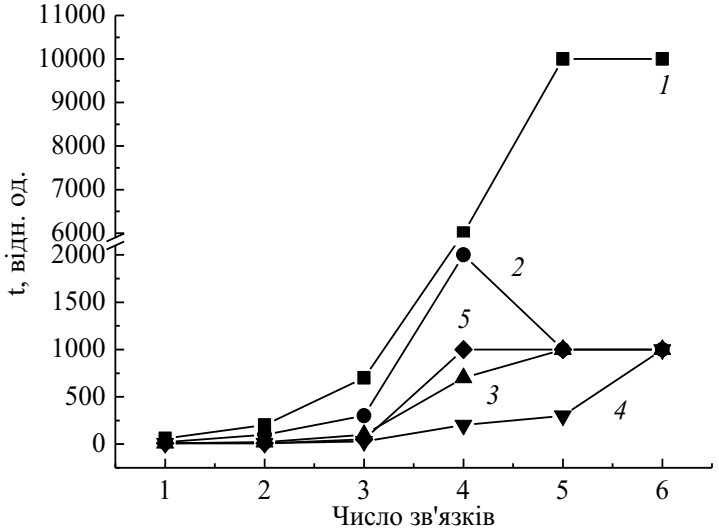


Рисунок 1.7 – Залежність кількості кроків (тривалості *t*) при формуванні кластерів від числа утворюваних в них звязків n за початкової концентрації вільних частинок (*C*): *1* – 0,0945; *2* – 0,1890; *3* – 0,3271; *4* – 0,5559; *5* – 0,7017. Узагальнення за результатами праці [41].

Під час наступного збільшення концентрації атомів до *C* = 0,3279 починають формуватися великі кластери на межі вже за навіть більшої температури, ніж у

попередньому випадку (при $n = 5$), а при досягненні C = 0,5559 формуються з'єднані між собою порожнини. В результаті подальшого підвищення температури розміри порожнин зростають і заповнюються окремими атомами. За концентрації C = 0,7017 формуються окремі кругові порожнини, проте тільки при $n = 4$; збільшення температури приводить до їх об'єднання. За ще вищих температур, незалежно від початкового числа атомів, великі кластери диспергуються [41] згідно з третім законом термодинаміки

$$S = k \ln W. \tag{1.5}$$

Чим більше можливих комбінацій атомів (тут – W – термодинамічна ймовірність), тим вища ентропія системи, а значить дисперність та хаотичність розміщення частинок в об'ємі. Автори [42] вважають, що багатокомпонентні аморфні сплави є композитами, які складається з атомного розчину − матриці, яка легована кластерами з переважаючою взаємодією різносортних атомів.

1.3.2 Структурні моделі аморфних сплавів

Модель випадкового щільного упакування жорстких сфер. Порівняно з газом чи кристалічним тілом структурна модель рідини довгий час була загадкою. Лише у 1959 р. Бернал уперше створив модель для опису структури рідини, яку назвав моделлю випадкового щільного упакування [43]. Модель грунтувалася на використанні п'яти поліедрів Бернала [44], грані яких мали рівні довжини, а у вершинах розміщалися атоми/молекули (рис. 1.8). Відсотковий вміст поліедрів певного типу в моноатомній рідині представлено у табл. 1.5. Тетраедри становлять 73% усіх берналівських поліедрів і мають найвищу пакувальну здатність з поміж усіх п'яти поліедрів, тому тетраедр було обрано як основу структурної моделі випадкового щільного упакування жорстких сфер основні положення, якої у випадку моноатомної рідини [44] є такі: 1) рідина є гомогенною, когерентною і однорідною; 2) усі атоми є ідеальними кулями і стикаються без правил.

Коен і Тернбул [45] з'ясували, що ця модель може описувати гіпотетичний метастабільний склоподібний стан у простих рідинах. Для вивчення моделі

Таблиця 1.5 - Вміст (у %) п’яти поліедрів Бернала у моноатомній рідині [44]

Тип поліедра Бернала	Вміст, %	Вміст, об. %
Тетраедр	73%	48,4%
Октаедр	20,3%	26,9%
Тригональна призма з трьома напівоктаедрами	3,2%	7,8%
Архімедова антпризма з двома напівоктаедрами	0,4%	2,1%
Тетрагональний додекаедр	3,1%	14.8%

випадкового щільного упакування жорстких сфер Фінні використав укладки Вороного [46, 47]. Проаналізувавши укладку з 5500 багатогранників, він виявив, що їх середня кількість становить 14,251±0,015, а середня кількість граней – 5,158±0,003. Це свідчить про велику кількість п’ятикутних граней у багатогранниках Вороного, а значить про наявність осі 5-го порядку. За таких умов дальній порядок не може сформуватись, а тому структури *в-д* (рис. 1.8) підходять для опису структури аморфного сплаву.

Каргілл [48], порівнюючи експериментальну функцію парного розподілу (PDF) для аморфних сплавів Ni-P з функцією розподілу для випадкової щільної упаковки твердих сфер у рідині, з’ясував їх подібність та запропонував використовувати дану модель для опису властивостей аморфних сплавів:

$$g_{\alpha\beta}(r) = 14\pi r2\rho N_\alpha N_\beta \Sigma i = 1N_\alpha \Sigma j = 1,j+iN_\beta \delta(r-|r-\rightarrow ij, \quad (1.6)$$

де ρ – густина, N_α and N_β – визначають кількість атомів α and β; r – міжатомна віддаль між двома атомами.

Функцію парного розподілу часто використовують [47–49] для опису аморфної структури, що пов’язано з можливістю пошуку центру частинки на далеких відстанях від центру іншої частинки. Сумарно функція парного розподілу визначається як:

$$g(r) = 14\pi r2\rho N\Sigma i = 1N\Sigma j = 1,j+iN\delta(r-|r-\rightarrow ij|). \quad (1.7)$$

Схематичну ілюстрацію функції парного розподілу наведено на рис. 1.9. Перший пік на рисунку при r = 3–5 Å, який відповідає першій координаційній сфері, є дуже гострим, що випливає з атомного упакування і конфігурації

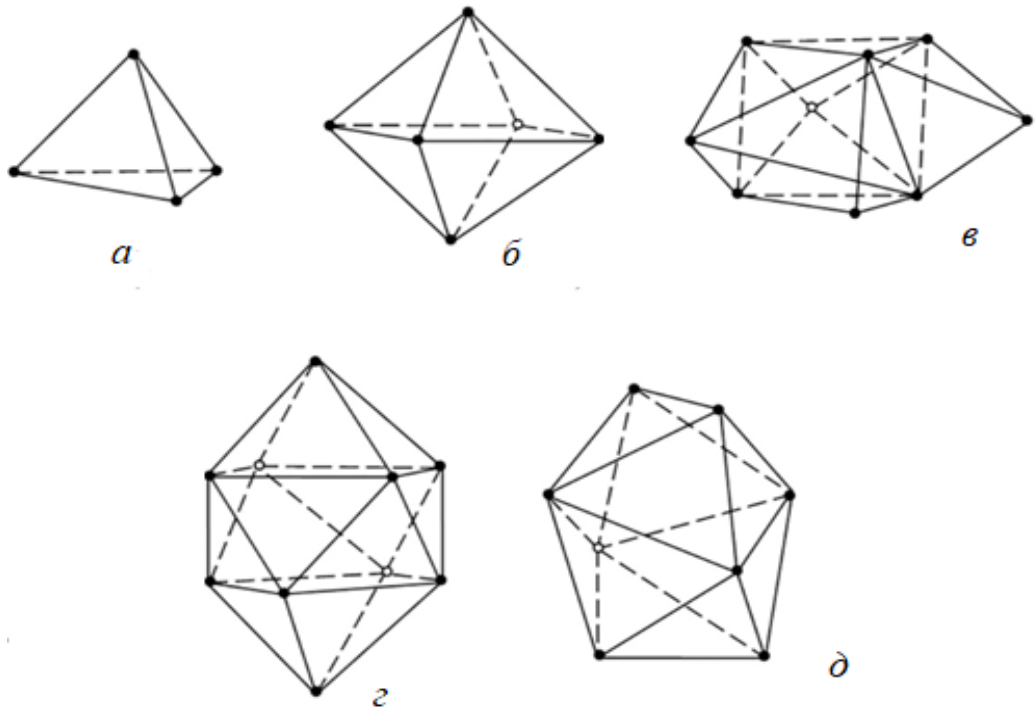


Рисунок 1.8 – П’ять поліедрів Бернала: (*а*) тетраедр, (*б*) октаедр, (*в*) тригональна призма з трьома напівоктаедрами, (*г*) архімедова антипризма з двома напівоктаедрами, (*д*) тетрагональний додекаедр [50]

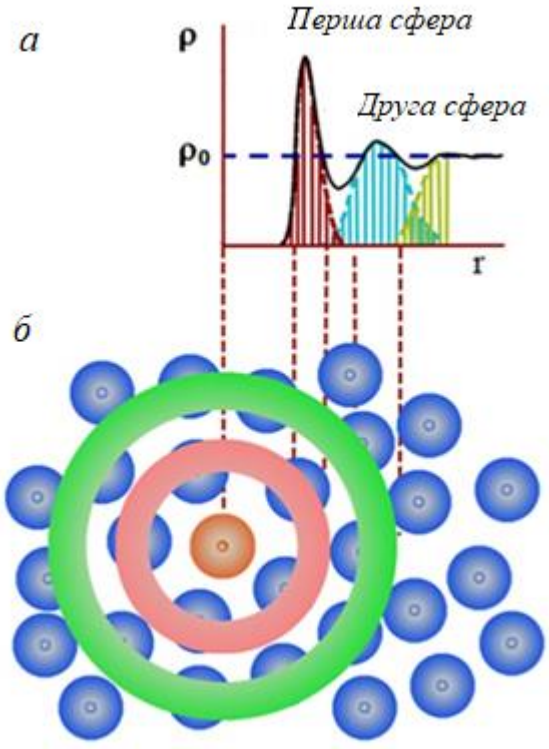


Рисунок 1.9 – Модель аморфної струкрури (*а*) та вигляд її функції парного розподілу (*б*) [50].

ближнього порядку. Другий, третій і наступні піки – округлі, але виразніші ніж ті, що спостерігаються для рідин. Варто зауважити, що другий розщеплений пік (r = 5–10 Å) зазвичай знаходять саме в аморфних сплавах.

Окрім того, на основі функції $g_{\alpha\beta}(r)$ можна розрахуванти функцію радіального розподілу $F(r)$, яка описує скільки атомів α є на відстані r та ($r + dr$) від атома β:

$$F(r) = 4\pi r2\rho\beta g_{\alpha\beta}(r). \quad (1.8)$$

Спираючись на модель випадкового щільного упакування жорстких сфер, Полком було проведено моделювання АМС типу метал-неметал [50], результати якого добре узгоджувались з радіальною функцією розподілу (РФР), отриманою експериментально. У випадку склоподібних сплавів Ni–P, Беннет з співавторами [51, 52] з'ясували, що перший пік ФРР добре узгоджується з експериментальними результатами, проте другий має певні відмінності. Садок та ін. [53] розрахували розміри сусідніх двох сфер, і припустили, що вони не повинні дотикаютися. Обчислені ними значення для деяких металевих склоподібних систем добре відповідали експериментальним даним, але отримана густина була дещо нижчою, ніж у щільній упаковці. Щоб вирішити протиріччя між локальною структурою другого піку та густиною, Коннел [54], Фінні [55], Хеймендал [56] та Ямамото [57] врахували міжатомний потенціал на основі моделі упакування сфер Бернала. Модифікована модель значно краще узгоджується з фактичними даними порівняно з моделлю Бернала за рахуок переходу до концепції м'яких сфер, коли врахувується зміна атомного радіуса у результаті міжатомної взаємодії.

Мікрокристалітна модель структури кристалу. У 1947 р. Брегг [58] запропонував динамічну мікрокристалітну модель. Він вважав, що основна структура металу складається з маленьких зерен і зв'язків між цими зернами. Баглі з співавторами [59–62] використали мікрокристалітну модель для опису структури аморфних сплавів, схематичну ілюстрацію, якої представлено на рис. 1.11. У середині маленьких зерен спостерігається ближній порядок, подібний до кристалічного, але при цьому дальній зв'язок не утворюється, оскільки ма-

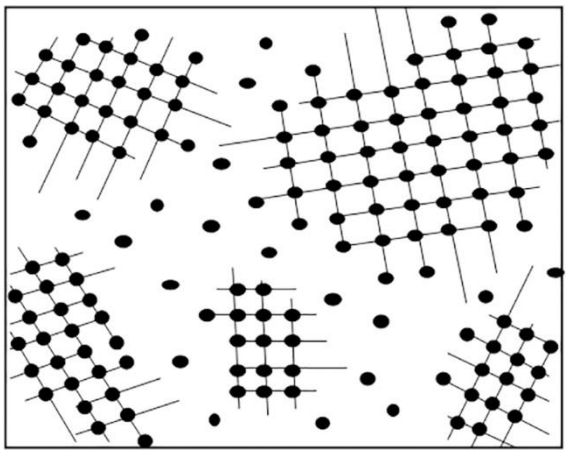


Рисунок 1.10 – Мікрокристалітна модель аморфного сплаву

ленькі зерна змішані випадковим чином і їхнє розташування є розупорядкованим. Однак, коли розмір кристаліту дуже малий, його межі займають занадто багато об'єму і проблематично визначити атомні механізми в асоційованих областях. Тому на сьогодні вважається, що хоча модель могла пояснити деякі властивості АМС, вона всетаки мало підходить для опису їх структури.

Модель вільного об'єму. Модель вільного об'єму була висунута Коеном та Тернбулом [63–65], щоб пояснити явище самодифузії у рідинах Ван дер Ваальса та рідких металах, та детальніше була розроблена Спаепеном [66] шляхом аналізу механізму деформації. Останній вважав, що існує деякий вільний об'єм в аморфній фазі, а мікроскопічна пластичність зумовлена багатьма одинарними стрибками атомів. Коли рідина охолоджуватиметься повільно, атоми перегруповуватимуться та утворюватимуть тверду кристалічну речовину. Під час цього процесу об'єм матеріалу зменшуватиметься. З іншого боку, коли рідина швидко охолоджуватиметься, "щілини" в аморфному твердому тілі зберігатимуться, тож об'єм аморфної речовини буде більший, ніж відповідного кристалічного твердого тіла. Ця різниця називається ***вільним об'ємом***. Загалом, вільний об'єм V_f визначається як та частина теплового розширення, або надлишкового об'єму ΔV, яку можна перерозподілити без зміни енергії системи [65]. Термін ***вільний об'єм*** є дуже важливим поняттям і застосовується для пояснення фізичних та механічних властивостей аморфних сплавів.

На рис. 1.11 показано процес руху атома під час деформації аморних

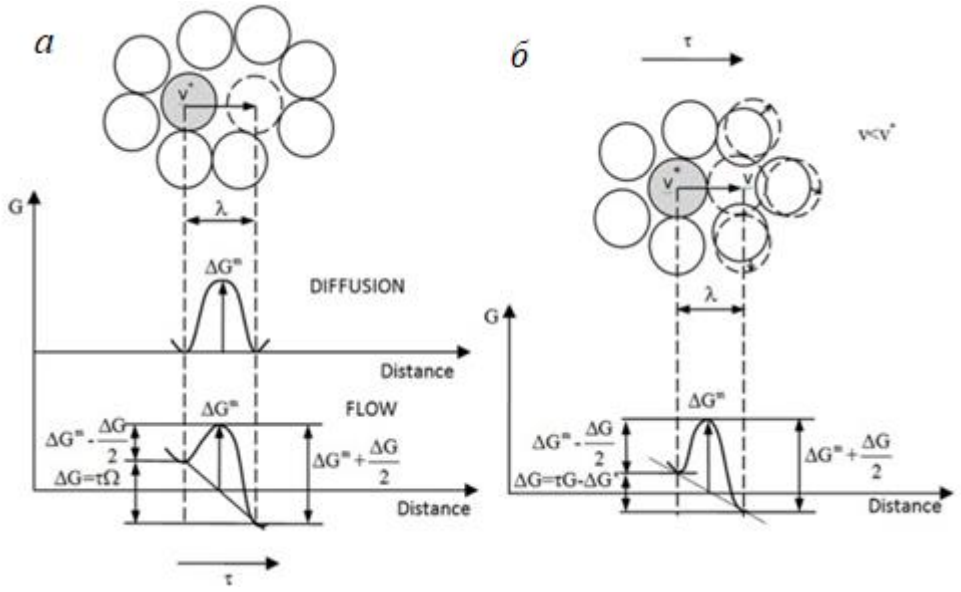


Рисунок 1.11 – Ілюстрація атомного стрибка (а) та утворення вільного об’єму (б) [50]. Позначення величин див. у тексті

сплавів і утворення вільного об’єму, де V^* – ефективний розмір твердої сфери атома; ΔG^m – енергія активації руху; λ – довжина стрибка; τ – напруга зсуву; $\Delta G = \tau\Omega$ – зменшення вільної енергія атома після стрибка; Ω – об’єм атома. Умовою реалізації атомного стрибка є наявність у ближній сусідній області (рис. 1.11, *а*) достатнього простору для того, щоб вмістити атом з об’ємом V^*. У процесі стрибка локальна вільна енергія є мінімальною, а для його реалізації необхідно додати деяку додаткову енергію ΔG^m. Коли ΔG^m отримується з теплових коливань, то кількість стрибків через активаційний бар’єр однакова в обох напрямах. Однак, при накладеному напруженні, кількість переходів через активаційний бар’єр уперед ($\Delta G^m - \Delta G/2$) більша ніж у зворотному напрямку ($\Delta G^m + \Delta G/2$), що призводить до утворення потоку атомів. Утворення вільного об’єму ілюструє рис. 1.11, *б*: за прикладеного напруження вільний об’єм утворюється, коли атом втискається у простір, об’єм якого $V < V^*$. Модель вільного об’єму забезпечує можливістю простого і практичного опису пластичності аморфних сплавів, дозволяє проаналізувати поведінку потоку атомів в умовах деформації АМС, проте лише за високих температур. Застосовуваність моделі добре перевірена, і вона може якісно пояснити багато механічних властивостей аморфних сплавів [67–69].

У 1979 році Аргон [70] застосував т. зв. "трансформацію зсуву" для пояснення пластичної деформації АМС, і теорія добре відповідала експериментальним спостереженням. Він вважав, що «потік» – це перегрупування частини атомів. Фальк [71] і Лангер [72] розробили теорію «зони зсувної трансформації» (*shear transformation zone*, STZ). STZ з'являється лише у відповідь на зовнішні подразники, а апріорі її не можна визначити в статичній аморфній структурі до деформації [73]. Теорія зсувної трансформації – це доповнення до моделі вільного об'єму на молекулярному рівні, яке дозволяє усунути її недоліки, особливо у випадку низьких температур. На основі досліджень Стіллінгера [74], Маландро [75], Уельса [76, 77], Джонсона [78] була висунута модель спільного зсуву (*cooperative shear model*, CSM), яка добре пояснює пластичність АМС за низьких температур.

Модель безперервної випадкової сітки. Модель Бернала широко застосовується для характеристики АМС, але вона не в змозі описати сплави на основі метал-металлоїд із ближнім порядком хімічного зв'язку [79]. Через це Гаскелл [80–82] висунув модель, яку ілюструє рис. 1.12. Він припустив [80], що в АМС існує структурна одиниця, подібна до відповідної комірки кристалічної мікроструктури. Ця структурна одиниця розглядалась як тригональна призма з трьома додатковими атомами навпроти бічних граней (*tri-capped trigonal prism,* TTP), що може утворювати сітку за допомогою копланарних точок та копланарних граней. На рис. 1.12, *а* зображено тригонально-призматичну координацію атома неметалічного елементу N, де M_I – атоми металу, M_{II} – інші атоми, що знаходяться навпроти квадратних граней призми на дещо більших за M_I–N відстанях. Наприклад, TTP Ni–P – це P-центрована тригональна призма з шести атомів Ni. Ще три атоми Ni знаходяться напроти бічних граней призми. На рис. 1.12, *б* показано з'єднання двох таких тригональних призм. Дюбуа [83] запропонував правило упаковки TTP, засноване на теорії хімічної близькості. Гаскел [80] використовував подібну модель для обчислення RDF сплавів Pd–Si і виявив, що вона добре узгоджується з експериментальними даними. Однак, існу-

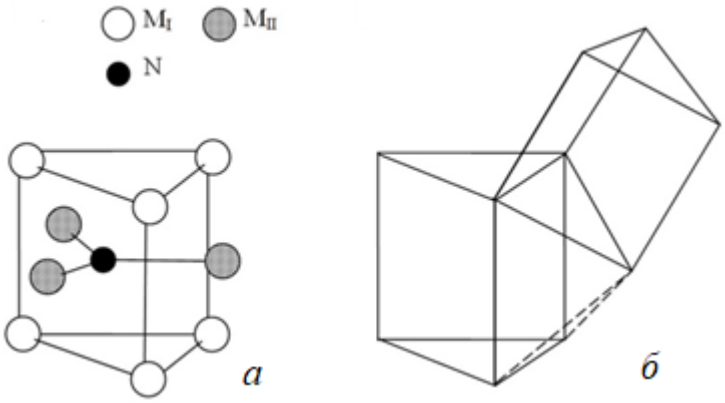


Рисунок 1.12 – Стереохімічна модель Гаскела для АМС складу M-N (M – 3d-елемент; N – неметал) [80]: тригонально-призматична координація атома N з трьома додатковими атомами напроти бічних граней (*а*); з'єднання двох тригональних призм, що мають спільне ребро (*б*)

ють певні обмеження для опису структури АМС [82–87]. Наприклад, Васеда і Чен [84] виявили, що мікроструктура Fe–B відрізняється від структури Fe–P. Будро і Фрост [85] за допомогою комп'ютерного моделювання знайшли октаедр, тригональну призму та інші структурні фрагменти у сплавах Pd–Si, Fe–P і Fe–B. Тож блок ТТР – не єдина структурна одиниця оточення атомів в АМС. Крім того, модель дозволяє припустити, що довжина та кут сусіднього зв'язку не змінюються, що робить систему менш щільною порівняно з відповідною кристалічною структурою. Таким чином, вона не відповідає принципу щільної упаковки АМС і різниця густин, отримана на основі теоретичних розрахунків та експериментальних результатів, стає очевидною [86, 87].

Модель Гаскела не лише демонструє однорідність АМС на матроскопічному рівні, але й пояснює, чому у їхній структурі відсутнє дальнє упорядкування. Серед інших властивостей, які пояснює дана модель, можна виділити ізотропію АМС, водночас наявність мікронеоднорідностей залишається поза її «компетенцією».

Модель щільного упакування атомних кластерів. У 1970-х роках Ванг та ін. [88, 89] припустили, що аморфні сплави можуть мати кристалоподібну структуру ближнього порядку, яка зберігається при випадковому упакуванні

різних типів багатогранників і атомному невпорядкуванні. Ці багатогранники, що отримали назву кластерів, розглядалися як основна одиниця у структурі аморфних сплавів. Вони мають більше атомних зв'язків порівняно з п'ятьма основними багатогранниками Бернала [43, 44]. Крім того, кластери з віссю 5-го порядку, що спостерігали в аморфних сплавах $Zr_{70}Pd_{30}$ [90] та в інших системах, можуть певною мірою запобігти кристалізації сплавів. Це узгоджується з принципами ближнього порядку і з невпорядкуванням дальнього розташування атомів в аморфних сплавах.

Міракл [91, 92] запропонував модель щільного упакування кластерів. Він поклав багато жорстких сфер у тривимірну коробку, а потім, струшуючи їх, змусив їх розміститись щільно. Виявилося, що утворюється багато стабільних ікосаедричних кластерів з ГЦК упакуванням. У цій моделі центральний атом кластера розглядається як атом «розчиненої речовини», а атоми, що знаходяться навколо нього – як атоми «розчинника». На рис. 1.13 показано окремі кластери та їх щільну упаковку в аморфному сплаві Zr-(Al,Ti)-(Cu,Ni)-Be [91]. Рисунок ілюструє особливість взаємопроникнення кластерів і ефективне атомне упакування навколо атомів різної природи: тут Ω є атомом «розчинника» (Zr), що упакований випадковим чином; α – первинний кластероутворюючий вид «розчинених елементів», які зазвичай утворюють ГЦК-масив, що простягається

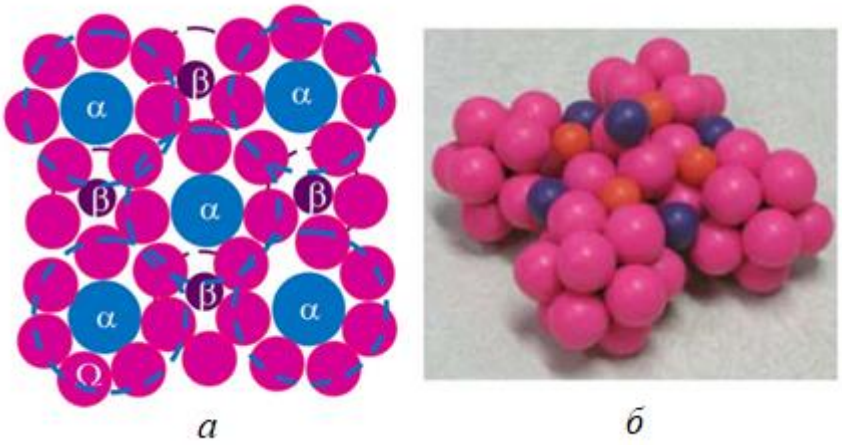


Рисунок 1.13 – Окремі кластери та модель їх щільної упаковки в аморфному сплаві Zr-(Al,Ti)-(Cu,Ni)-Be [91]: 2D зображення щільного упакування кластерів у площині (100) (*а*); 3D модель (*б*). Пояснення символів див. у тексті.

не більше, ніж на кілька діаметрів кластера; β – вторинні «розчинені» атоми елементів, що займають тетраедричні і октаедричні пустоти в упаковці атомів розчинника. Модель Міракла дозволяє не лише передбачити кількість атомів розчинених елементів у першій координаційній сфері типового атома «розчинника», але й забезпечує здатність точно прогнозувати склад металевого скла для широкого спектру простих і складних сплавів. В цілому ця модель є найбільш вдалою для опису склоподібних сплавів.

Шенг [93–95] та інші автори [96–99] провели аналіз низки подвійних і потрійних систем з різними співвідношення розмірів атомів компонентів, використовуючи комбінацію найсучасніших експериментальних та обчислювальних методів. Вони підтвердили переважання кластерів, центрованих на "розчиненій речовині" і ***запропонували щільну еквівалентну модель упакування кластерів***, згідно з якою основною одиницею АМС є кластер, який складається з різних поліедрів Вороного. Для вимірювання різних кластерів ними використано метод індексів Вороного, а результати було оброблено за допомогою статистичного аналізу. Індекс Вороного зазвичай виражається як $<n_3, n_4, n_5, n_6, ...>$, де n_i, – кількість *i*-ребер граней поліедрів Вороного, які можна розглядати як характерну ознаку координаційної структури частинки. Оскільки кількість граней дорівнює кількості найближчих сусідів частинки, то Σn_i називається координаційним числом (КЧ). Наприклад, координаційна структура ікосаедра, відповідно до індексу Вороного <0,0,12,0, ...>, описується як багатогранник з 12 гранями і 5-ма ребрами. Середнє КЧ змінюється з ефективним співвідношенням радіусів атомів (R^*) «розчиненої речовини» та «розчинника». Тип кластера залежить від варіації R^* у різних системах. При значенні $R^* > 1{,}2$ багатогранник відноситься до типу Франка-Каспера [93]; значенню $R^* \approx 0{,}902$ відповідає тип ікосаедра; при $R^* \approx 0{,}835$ ікосаедричний тип перетворюється на тип BSAP *(bi-capped square Archimedean antiprism*, квадратна Архімедова антипризма з додатковими атомами напроти основ призми); у випадку $R^* \approx 0{,}732$, тип BSAP трансформується у тип TTP. На рис. 1.15 представлено упаковку центрованого на «розчиненій речовині» ікосаедричного кластера, одержану за допомогою ана-

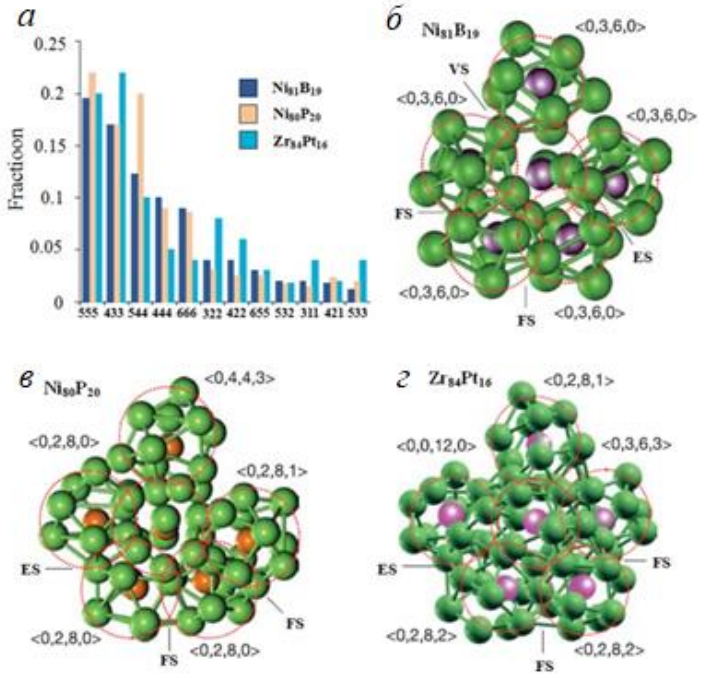


Рисунок 1.14 – Частка ікосаедричного типу упакування кластерів в АМС $Ni_{81}B_{19}$, $Ni_{80}P_{20}$ та $Zr_{84}Pt_{16}$ (*а*); осьова симетрія п’ятого порядку (*б-г*) при з’єднанні кластерів у відповідних аморфних сплавах [93]. Пояснення символів і з’єднань кластерів див. у тексті

лізу найближчих сусідів [93]. Як ілюструє рис. 1.14, *а*, в аморфних сплавах $Ni_{81}P_{19}$, $Ni_{80}P_{20}$ і $Zr_{84}Pt_{16}$ більшість кластерів – це ікосаедри (555) та подібні на ікосаедр (544 та 433) кластери. На рис.1.14, *б-г* показано три типові з’єднання кластерів, а саме: вершинами (VS - *vertex-sharing*), ребрами (ES - *edge-sharing*) та гранями (FS – *face-sharing*), відповідно.

Модель щільного еквівалентного упакування кластерів підтверджує важливу роль співвідношення ефективних радіусів атомів “розчиненої речовии” і “розчинника” та чітко визначає топологію упаковки для різних координаційних чисел. Це значно зменшує суб’єктивний фактор і системні помилки при описі структури АМС та покращує розуміння структури сплавів.

Модель потоку. В АМС існують рідино- та твердоподібні області, як це з’ясовано у роботах [100–102]. В аморфній системі координати "рідиноподібних" кластерів атомів нестабільні і змінюються протягом часу Дебая, тоді як координати «твердоподібних» кластерів атомів довго є незмінними. Зокрема у

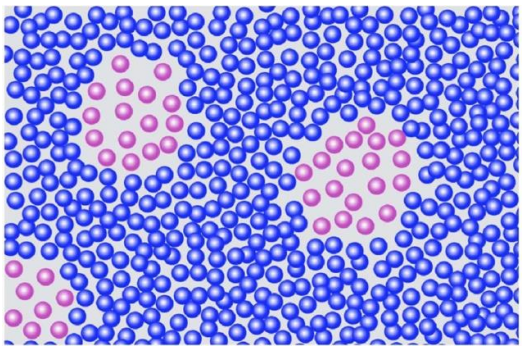


Рисунок 1.15 – Ілюстрація моделі потоку для опису структури АМС [105].

праці [103] наводиться, що аморфний сплав складу $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ містить близько 24,3% “рідиноподібних” атомів. Під час досліджень склоподібної структури та динамічної нерівномірності автори [104] поєднали експеримент із комп’ютерним моделюванням. Ними з’ясовано, що рідиноподібні області характеризуються відносно високою вільною енергією, низькою густиною та в’язкістю і можуть відігравати роль «детектора», який виявляє перегрупування атомів. Ці області були означені як «одиниці потоку» в АМС.

Модель потоку ілюструє рис. 1.15. У цій моделі автори припускали, що одиниці потоку (кластери з нещільною упаковкою атомів або рідиноподібні квазіфази) довільно розподілені в твердій аморфній матриці [103, 105]. Розмір кластерів одиниць потоку, що відомі також як «м’які області» або «рідино подібні області», становить кілька нанометрів. Коли АМС піддаються механічному навантаженню або термічній активації, ці ділянки перегруповуються і витрачають енергію. Відмінності в характеристиках потокових одиниць зумовлюють особливості механічних властивостей АМС. Наприклад, пластичність під механічною напругою при 0,75 $T_{скл}$, одержана в аморфному сплаві на основі La, обумовлена активацією високої густини одиниць потоку [106]. Енергія активації та густина одиниць потоку відіграють вирішальну роль у значеннях в’язкості та пластичності АМС. Крім того, характеристики активованих одиниць потоку подібні до характеристик переохолодженої рідини, а їх активація є попередником переходу до склоподібного стану. Дана модель може пояснити багато характеристик АМС, проте існування одиниць потоку не підтверджено експериментально.

Кластерна модель з жорсткими зв'язками. У роботах [107–111] запропоновано ще одну атомну модель АМС, відому як кластерна модель з жорсткими зв'язками. Згідно з нею (рис. 1.16), у АМС можна виділити три основні структурні елементи: 1) кластери з сильними міжатомними зв'язками (т. зв. кластери з жорсткими зв'язками); 2) області вільного об'єму між атомними кластерами в яких атоми слабко зв'язані між собою; 3) сполучні зони з перехідним зв'язком, що з'єднують кластери [108]. За $T<T_{скл}$ (рис. 1.16, *а*), щільно зв'язані кластери випадковим чином з'єднані один з одним через сполучні зони і розділені зонами вільного об'єму. За $T>T_{скл}$ щільно зв'язані між собою кластери повністю відокремлюються зонами вільного об'єму (рис. 1.16, *б*), оскільки сполучні зони, що мають вищу енергію, стають зонами вільного об'єму (рис. 1.16, *в*). Іншою ілюстрацією подібних змін є рис. 1.17.

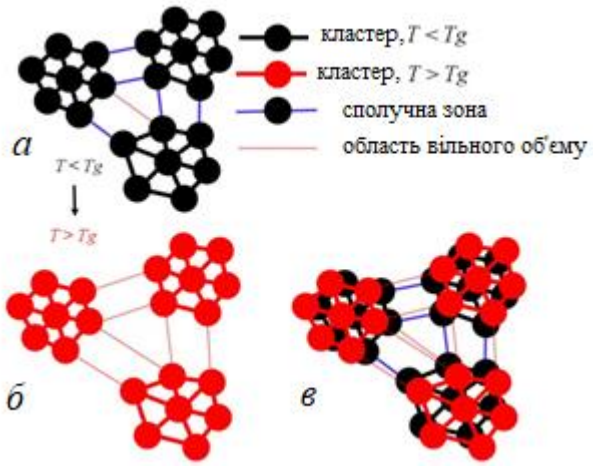


Рисунок 1.16 – Кластерна модель з жорсткими зв'язками [109]. Пояснення див. у тексті

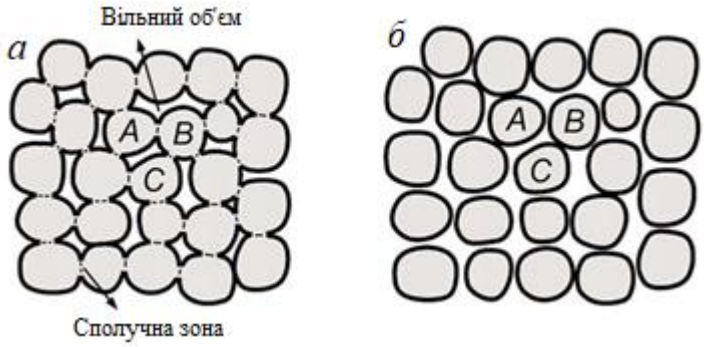


Рисунок 1.17 – Атомні кластери A, B, C з'єднані сполучними зонами при $T<T_{скл}$ (*а*) та оточені зонами вільного об'єму при $T>T_{скл}$ (*б*) [108]

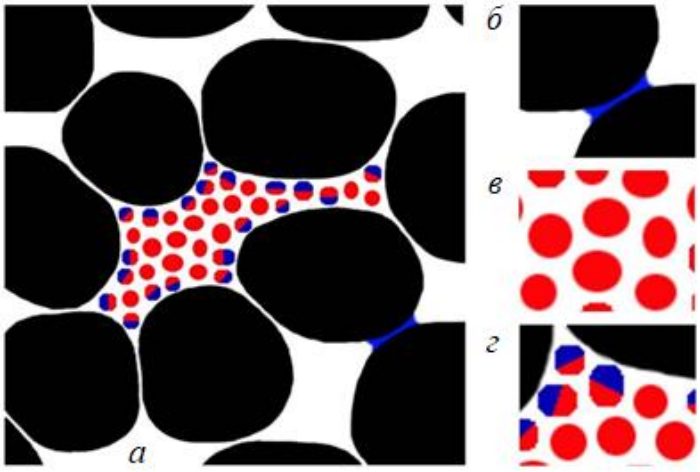


Рисунок 1.18 – Будова АМС згідно з кластерною моделлю з жорсткими зв'язками (*а*): сполучна зона між кластерами (чорні, овальної форми) (*б*); область вільного об'єму (*в*); проміжний стан атомів матриці поблизу кластерів (*г*)

Фізико-механічні властивості аморфних металевих матеріалів тісно пов'язані з їх структурою за різних температур, насамперед вище і нижче температури склування $T_{скл}$. Висока міцність аморфних сплавів виникає унаслідок формування жорстких зв'язків в атомних кластерах. Наявність сполучної зони є умовою утворення об'ємних аморфних сплавів з високою межею плинності нижче $T_{скл}$ (рис. 1.18, *б*). Слабозв'язані області вільного об'єму забезпечують можливість обертання кластерів під навантаженням (рис. 1.18, *б*) і призводять до формування смуг зсуву і пластичної деформації в об'ємних аморфних сплавах за $T < T_{скл}$. За $T > T_{скл}$ усі сполучні зони розчиняються у вільному об'ємі (рис. 1.18, *в*), і кластери можуть вільно рухатись у рідиноподібній матриці, що призводить до однорідної деформації під час прикладання низьких механічних напруг.

На основі систематичного дослідження PDF за різних температур та фазових станів для потрійних об'ємних металевих сплавів сформульовані поняття вільний об'єм, і-зона та кластер в АМС [112]. ***Кластер*** – угрупування, що складається з міцно з'єднаних між собою атомів, з довжинами зв'язків між рівними або коротшими, ніж у кристалічних зернах відповідного кристалічного аналога. ***і-Зона*** – ділянка, що складається з атомів зі слабким зв'язком між ними і дов-

жинами зв'язків співмірними зі зв'язками у відповідному кристалічному аналозі. Властивості зв'язків у цій області подібні до властивостей зв'язків у кристалічному стані. В АМС немає кристалів/зерен, а є лише кластери. Зі збільшенням температури довжина зв'язку в і-зоні зростає, в результаті чого утворюється вільний об'єм при досягненні температури склування $T_{скл}$. ***Вільний об'єм*** – ділянка, що складається з найслабше зв'язаних атомів і більшими довжинами зв'язків, порівняно з їх кристалічним аналогом (тобто довжини зв'язків між найближчими атомами більші, ніж в і-зоні). Вільний об'єм не існує у кристалічному аналозі і може розглядатися як переохолоджена рідиноподібна область.

Результати *ab-initio* моделювання переохолодженої рідини складу $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ методом молекулярної динаміки показали що, відносна частка кластеризованих пар, подібно як й і-зони, лінійно збільшується, а вільного об'єму зменшується зі зниженням температури [113].

Незважаючи на певні переваги кластерної моделі АМС з жорсткими зв'язками, вона, однак, потребує подальшого вдосконалення, зокрема, щодо кількісного визначення взаємозв'язку між механічними властивостями та атомною структурою АМС.

1.4 Кристалізація аморфних металевих сплавів

Кінетика кристалізації склоподібних матеріалів може бути описана трьома кінетичними параметрами, а саме: 1) енергією активації кристалізації; 2) показником Аврамі, який відображає механізм зародження і росту кристалів; 3) частотним фактором, що характеризує максимально можливу швидкість процесу [114–120]. Для отримання цих параметрів можна використати ізотермічні та неізотермічні методи [116, 117]. При ізотермічному методі пробу швидко доводять до температури, близької до температури кристалізації, а теплота, що виділяється у процесі кристалізації досягнутої постійної температур, фіксується як функція часу. При неізотермічному методі зразок нагрівають з постійною швидкістю (β), а як функція температури або часу реєструється вироблена теплота. Теоретичні основи для інтерпретації даних диференціальної скануючої

калориметрії (ДСК) під час ізотермічної кристалізації описує класична модель Джонсона-Мела-Аврамі (ДМА) [117, 118]. У цій моделі закристалізована об'ємна частка зразка α може бути виражена як функція часу відповідно до співвідношення

$$\alpha = 1 - exp(-\mathrm{K}\, t^{nA}), \tag{1.9}$$

де α– об'ємна частка перетвореної речовини у момент часу t; n_A – кінетичний показник Аврамі, який описує розмірність зростання і швидкість нуклеації; K – константа швидкості реакції. У моделі ДМА швидкість процесу розглядають як функцію від температури і стану системи, який, в свою чергу, залежить від α, а саме:

$$\omega = \frac{d\chi}{dt} = K(T) f(\chi). \tag{1.10}$$

Тут $f(\chi)$ є функцією конверсії для конкретного перетворення. В свою чергу температурну залежність константи швидкості реакції описує рівняння Арреніуса:

$$\mathrm{K} = \mathrm{K}_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \tag{1.11}$$

де E_a – енергія активації для реакції кристалізації, K_0 – частотний фактор і R – універсальна газова стала [114–120].

При неізотермічній кристалізації передбачається стала швидкість нагрівання. Співвідношення між температурою T і швидкістю нагрівання β можна записати у лінійному вигляді [116]:

$$T = To + \beta t, \tag{1.12}$$

де T_o – початкова температура. Вираз для швидкості кристалізації отримують, беручи першу похідну рівняння (1.9):

$$\dot{\alpha} = n_A(Kt)\, n_A - 1[K + K\, \dot{t}](1 - \alpha). \tag{1.13}$$

За останні двадцять років запропоновано чимало математичних методів, а саме Озави, Пілояна-Борхардта, Коатса, Редферна і Сестака, Озави-Чена, Такгора, Кіссінджера-Старінка та Аугіса–Беннетта та інших, для опису кінетики кристалізації аморфних сплавів в неізотермічних умовах [114–120], які ґрунтуються на формальній кінетиці фізико-хімічних перетворень. Практично мета

усіх методів полягає у комбінації параметрів кінетичних рівнянь для отримання прямої лінії з нахилом, що відповідає енергії активації загального процесу кристалізації або ж порядку реакції. При використанні різноманітних аналітичних методів визначальним фактором є фізична проблема протікання процесів кристалізації. Методи Озави–Чена, Тахора та Кіссінджера-Старінка приводять до різних співвідношень між температурою ДСК-максимуму, швидкістю кристалізації та швидкістю нагрівання β, оскільки в їх основі лежать різні теоретичні моделі для розуміння кінетики кристалізації АМС під час неізотермічних ДСК-вимірювань. Прикладом можуть слугувати результати розрахунку E_a постадійного процесу кристалізації АМС $Fe_{78}Si_9B_{13}$ [116], наведені в таблиці 1.6.

Найчастіше E_a кристалізації АМС розраховують за моделями Кіссінджера-Старінка та Озави. Похибка між E_a, визначених цими методами, що не перевищує 5%, є свідченням адекватності отриманих експериментальних результатів. Далі розглянемо окремі методи визначення енергії активації кристалізації АМС більш детально.

Метод Кіссінджера-Старінка, який використовують для аналізу даних

Таблиця 1.6 - Значення енергій активації першої та другої стадій кристалізації (E_{a1} та E_{a2}, відповідно) АМС $Fe_{78}Si_9B_{13}$, обчислені різними не ізотермічними методами [116]

Неізотермічна модель	Математичне рівняння	E_{a1}, кДж/моль	E_{a2}, кДж/моль
Кіссінджера-Старінка	$ln\frac{\beta}{T_x^2} = -\frac{E_a}{T_x R} + A$	333 ± 8	344 ± 12
Озави	$\ln \beta = -\frac{E_a}{RT_X} + B$	346 ± 8	361 ± 7
Аугіса- Беннетта	$\ln\left(\frac{\beta}{Tx - To}\right) = -\frac{E_a}{RTx} + lnK_o$	335 ± 8	350 ± 7
Такгора	$\ln\left(\frac{\beta}{Tx}\right) = -\frac{E_a}{RTx} + lnK_o$	344 ± 7	354 ± 7
Афіфи	$\ln K_{0.63} = lnK_o - \frac{E_a}{RT0.63}$	354 ± 15	351 ± 6

кристалізації за результатами ДСК- та ДТА-досліджень, розроблено авторами праць [114–119] для простих реакцій першого порядку, де $f(\alpha) = 1-\alpha$. Кіссінджер показав, що для опису реакцій першого порядку можна запропонувати наступне лінійне рівняння:

$$ln\frac{\beta}{T_x^2} = -\frac{E_a}{T_x R} + A, \tag{1.14}$$

де: β – швидкість нагріву; E_a – середня енергія активації процесу кристалізації; R – універсальна газова стала; T_x – температура піку на ДСК- або ДТА - кривій; і A – стала.

За наближенням Махадевана та співавторів [114–119], зміщення T_x пропорційне швидкості нагрівання β. Тому для розрахунку енергії активації процесу кристалізації сплавів також використовують ***модель Озави***, згідно з якою $\ln \beta$ є прямопропорційним $1/T_x$:

$$\ln \beta = -\frac{E_a}{RT_X} + B\,, \tag{1.15}$$

де B – стала для досліджуваних сплавів. Слід зазначити що метод, запропонований Озавою [114–119], також використовують для визначення порядку реакції кристалізації n. Комбінуючи рівняння (1.9) для визначення частки кристалічної фази з рівнянням, що пов'язує початкову температуру з тепловим ефектом $T=T_0+\alpha t$, одержано наступний вираз для α:

$$\alpha = 1 - exp\left[-\left(K\frac{Tx - To}{\beta}\right)\right]. \tag{1.16}$$

Логарифмування виразу (1.16) приводить до рівняння прямої, в координатах $ln[ln(1-\alpha)]=f(ln\ \beta)$, обернений тангенс нахилу якої дорівнює порядку реакції кристалізації:

$$ln[ln(1-\alpha)] = n\,ln[K(Tx - To)] - n\,ln\,\beta\,. \tag{1.17}$$

Однак, метод Озави спрощений і не враховує можливих неосновних чинників, які теж впливають на кінетику кристалізації.

Метод Аугіса- Беннетта [114–119] відрізняється від усіх інших методів згаданих вище. Аугіс і Беннетт замінили Kt на u, і записали рівняння у вигляді:

$$u = Kt = K_o e^{-\frac{Ea}{RTx}}\left(\frac{\beta}{Tx - To}\right) = 1. \quad (1.18)$$

Його логарифмічний вигляд:

$$\ln\left(\frac{\beta}{Tx - To}\right) = -\frac{E_a}{RTx} + lnK_o \quad (1.19)$$

є прямою лінією, нахил якої дорівнює E_a/R. Перевагою цієї моделі є те, що середнє значення енергії активації може бути отримане шляхом застосування цього рівняння для різних фісованих значень об'ємних часток α.

В роботах [120, 121] описано метод дослідження кінетики кристалізації в ізотермічних та неізотермічних умовах, який дозволяє визначити не тільки енергію активації кристалізації (E_a), та частотний коефіцієнт K_0 але й показник Аврамі n_A. Основна умова цього методу полягає у тому, що при α = 0,63205, $ln(1–\alpha)= -1$. Важливість цієї умови полягає в тому, що результати при $K_{0.63}$ не залежать від значення n_A, всупереч методу Аврамі. Також для визначення показника Аврамі n_A в ізотермічних та неізотермічних умовах використовують модифіковане рівняння [116, 121], отримане Афіфа в результаті подвійного логарифмування рівняння (1.9):

$$ln\,[-ln(1-\alpha)] = n_A\,ln\,(K) + n_A\,ln\,(t). \quad (1.20)$$

Подібні судження зробили Мініч з співавторами [122], які також інтерпретували експериментально отриману лінійну форму залежності як підтвердження кінетично, а *s*-подібну криву – як дифузійно контрольованих процесів кристалізації.

Для того, щоб вказати точні механізми утворення кристалічної фази у багатокомпонентному сплаві $Fe_{52}Cr_{18}Mo_7B_{16}C_4Nb_3$, була використана ***модель Матусіта*** [120]:

$$\ln\left[-\ln(1-\alpha)\right] = -n\ln(\beta) - 1.052\frac{mE_a}{RT} + C, \quad (1.21)$$

де α – об'ємна частка кристалічних фаз; n_A – показник Аврамі; m – параметр зростання розмірності; C – стала. Модель Матусіта дає додаткову корисну інформацію про механізм та напрямок росту під час кристалізації АМС на основі зв'язку показника Аврамі n_A та параметра зростання розмірності m [120]:

$$n = b + pm, \tag{1.22}$$

де b – параметр, що характеризує швидкість нуклеації; p – параметр, що характеризує тип трансформації. Відповідність числових значень параметрів m, p та b особливостям росту кристалічних фаз в аморфній матриці наведено у табл. 1.7.

Незалежно від обраного методу опису кінетики кристалізації АМС, первинними даними для проведення відповідних розрахунків є значення об'ємної частки кристалічних фаз α у зразку для визначеного моменту часу чи температури. Об'ємну частку кристалічної фази, утвореної з аморфного стану, можна визначити за результатами Х-променевої дифракції [123], проте частіше використовують аналіз ДСК-кривих [115, 116, 119]. За певної температури, об'ємна частка кристалічних фаз (α) визначається відповідно до рівняння

$$\alpha = \frac{S_i}{S_T}, \tag{1.23}$$

де S_T – загальна площа екзотермічного піку, S_i – площа від його початку до температури за якої необхідно знати величину α. Практичне використання та-

Таблиця 1.7 – Пояснення значень параметрів зародження і росту кристалічних фаз в аморфній матриці [120].

Параметр	Значення	Пояснення
m	1	1-вимірний ріст
	2	2-вимірний ріст
	3	3-вимірний ріст
p	1	Лінійний ріст (міжфазовий контроль)
	0.5	Параболічний ріст (дифузійний контроль)
b	>1	Збільшення швидкості нуклеації
	0	Відсутність зародження нових центрів у процесі кристалізації (тобто, усі центри кристалізації присутні до кристалізації)
	<1	Зменшення швидкості нуклеації

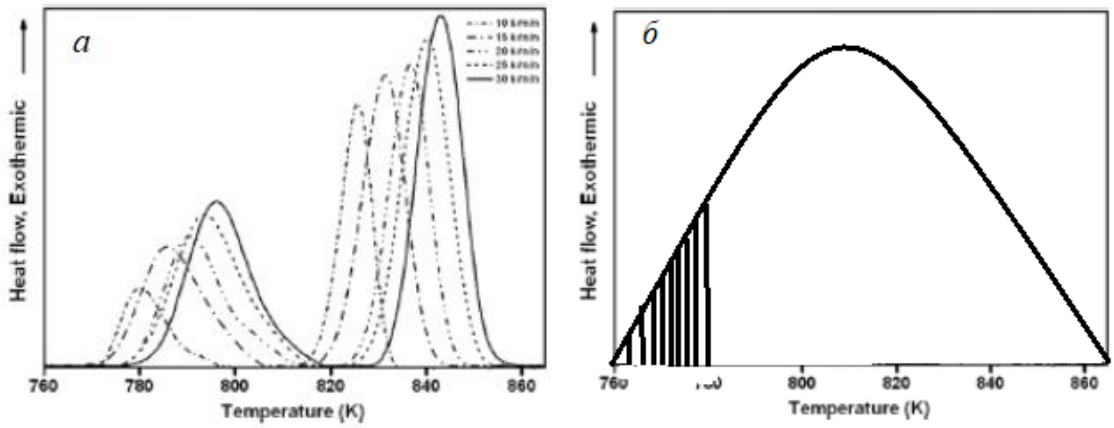


Рисунок 1.19 –ДСК- аморфного сплаву $Fe_{78}Si_9B_{13}$ за різних швидкостей нагрівання (*а*) та принципова схема, що ілюструє методику часткової площі (*б*) для визначення частки кристалічних фаз α [116]

кого підходу, який дістав назву ***методики часткової площі***, ілюструє на рис. 1.19 для першої стадії кристалізації АМС $Fe_{78}Si_9B_{13}$ [116].

Температурну залежність об'ємної частки кристалічної фази під час кристалізації АМС наведено на рис. 1.20. Його типова S-подібна форма, що досить часто спостерігається при кристалізації й інших АМС [120, 121], свідчить про об'ємну кристалізацію зразка та виключає ймовірність поверхневої кристалізації.

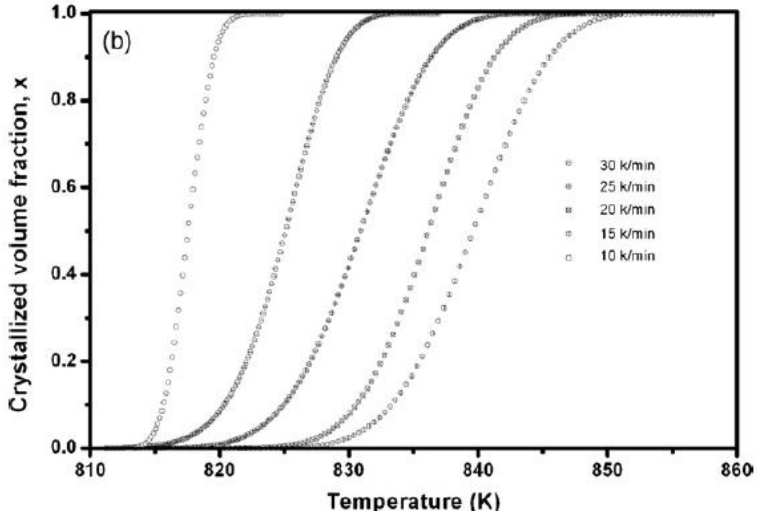


Рисунок 1.20 – Температурна залежність об'ємної частки кристалічних фаз (*α*) за різних швидкостей нагрівання сплаву $Fe_{78}Si_9B_{13}$ під час другої стадії його кристалізації [116]

Підсумовуючи, зазначимо, що практично усі математичні кінетичні методи зводяться до розрахунку температурної залежності енергії активації, а також швидкості кристалізації та порядку реакції. У загальному випадку, процеси зародження і росту кристала активні у певному діапазоні температур. Однак, коли температурна залежність цих процесів відхиляється від ареніусівської, процес кристалізації слід розглядати чисельно, а не аналітично. Чисельне опрацювання експериментальних результатів потребує попередніх даних про швидкість та порядок реакції n, а також інформації про частоту нуклеації або швидкість росту кристала як функції температури. Це дає підґрунтя для визначення реального механізму стадій процесу кристалізації.

Якщо швидкість росту кристала виміряно попередньо, то можна застосувати класичну теорію нуклеації, а бар'єр нуклеації може бути визначений шляхом порівняння розрахованих та експериментально знайдених методами ДТА або ДСК параметрів. Однією з переваг чисельного методу є те, що він імітує складні механізми кристалізації, які важко виявити аналітичними методами. Проте, оскільки інструментальні методи термічного аналізу постійно удосконалюють, впроваджено цифрову обробку даних і застосовують прецизійне обладнання для мікроскопічних досліджень, то очікується, що вже найближчим часом можна буде отримати більше експериментальних даних про кристалізацію у металевих аморфних сплавах саме експериментальним шляхом.

1.5 Формування межі поділу фаз нанокристал-аморфна матриця

АМС є метастабільними системами, тому під дією зовнішніх впливів вони переходять у термодинамічно стабільніший стан. Першою стадією такого переходу є утворення нанокомпозитних двофазних систем, які складаються з металевої аморфної матриці та нанорозмірних кристалів. У таких нанокомпозитах поєднуються дві особливості, які зумовлюють їхні унікальні фізико-хімічні властивості. З одного боку, АМС, у яких відсутня поступальна симетрія Лагранжа та кристалічні дефекти, мають велику межу пружної деформації, чудову міцність, відмінну термопластичність та хорошу корозійну тривкість

[124–127]. З іншого боку, АМС є прекурсорами для формування нанокристалічних металевих нанокомпозитів. Із зародженням кластерів та подальшим ростом металевих наночастинок у металевій аморфній матриці різко змінюються їхні фізико-хімічні властивості, які визначають їх галузі застосування [128–131]. Рис. 1.21 ілюструє історичний розвиток методів, які використовувались для отримання аморфно-нанокристалічних сплавів [13, 132, 133]. Незабаром після синтезу Клементом зі співроб. першого аморфного Au–Si сплаву у 1960 р. [134] перший аморфно-нанокристалічний сплав отримали Чен і Тернбулл (1969 р.) шляхом термічного відпалу [135]. На початку 1970-х років нанокристалізацію, спричинену відпалом, спостерігали також у низці аморфних сплавів систем Pd–Si, Fe–P–C та Fe–Si–B [136–139].

У 2009 році тонку плівку з аморфно-нанокристалічною структурою отримано методом електроосадження [140]. Автори праці [141] повідомили про утворення аморфних міжгранулярних шарів у нанокристалічному сплаві Cu–Zr шляхом термічного відпалу, що було зумовлено сегрегацією розчинених речовин у межах зерна. У результаті, саме такий метод дає можливість підвищити термостабільність нанокристалічних сплавів, а також їхню пластичність та в’язкість при руйнуванні [142, 143].

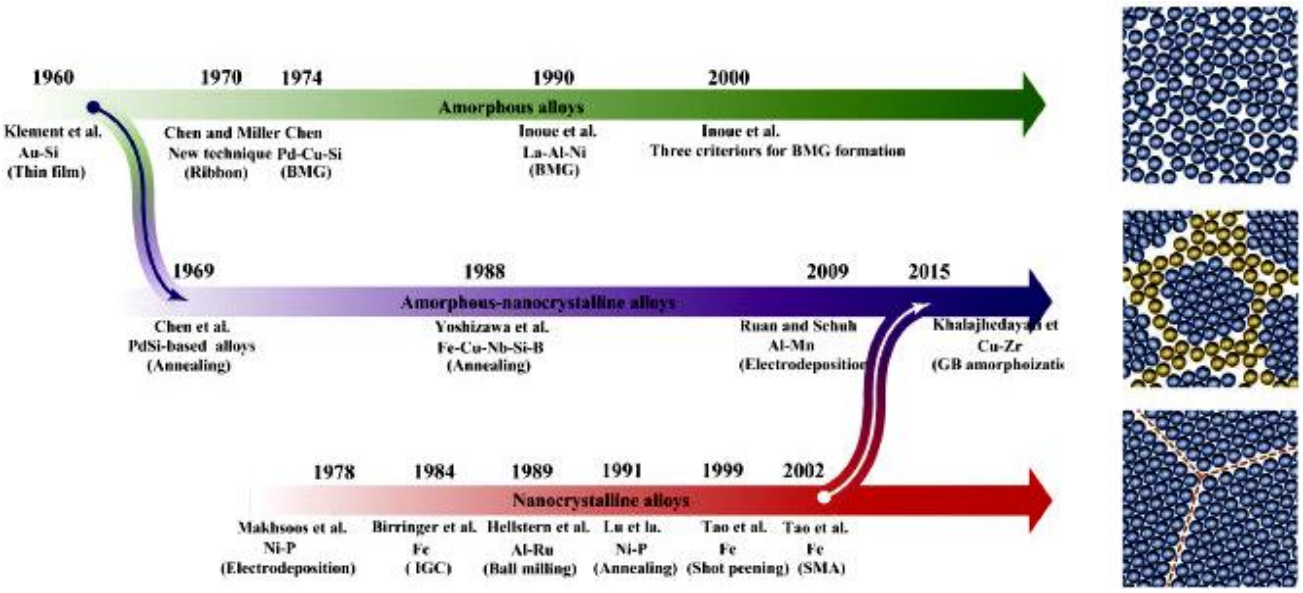


Рисунок 1.21 - Динаміка розвитку аморфних (*а*), аморфно-нанокристалічних (*б*) та нанокристалічних сплавів (*в*) [132]

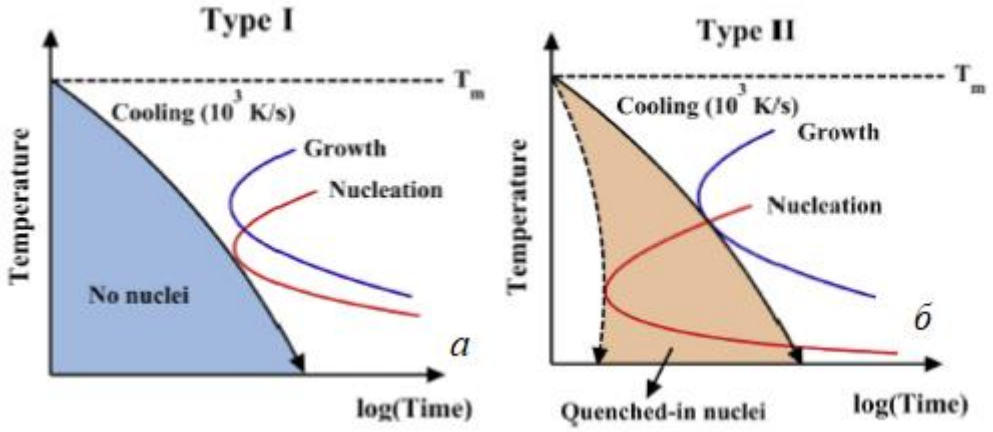


Рисунок 1.22 – Схема утворення АМС без зародків кристалізації (*а*) та із зародками кристалізації (*б*), що не можуть рости через кінетичний бар'єр [146]

Серед методів ініціювання кристалізації відпал є найбільш перспективним завдяки простоті контролю за режимами [144, 145]. Кристалізація пов'язана з зародженням і ростом кристалітів. Тому запропоновано два основні механізми утворення нанокристалічних аморфних сплавів [146]. Як показано на рис. 1.22, *а*, перший тип пов'язаний з хорошим склоутворенням, що забезпечується відносно повільним охолодженням зразка. Однак, якщо розплав охолоджується з відносно високою швидкістю охолодження, порядку $>10^3$ К/с (рис. 1.22, *б*), то кристалічне зародження може бути обійдене, залишаючи монолітну аморфну структуру без центрів кристалізації, що утворюються в результаті гартування сплаву (далі – гартовані центри кристалізації). У першому випадку можна легко визначити температуру склування T_g на типовій ДСК-кривій відповідного аморфного сплаву, а подальший відпал може спричинити нанокристалізацію сплаву [13, 132, 133]. На відміну від цього, другий тип асоціюється з АМС, в якому зародження кристалітів важко обійти, але їх ріст є повільним (рис. 1.22, *б*). Таким чином, подальший ріст гартованих центрів кристалізації може бути спровокований у цьому типі аморфного сплаву при повторному нагріванні. На типовій ДСК таких аморфних сплавів $T_{скл}$ зазвичай відсутня [146].

Показано, що при виготовленні першого типу нанокристалічного аморфного матеріалу можуть бути використані аморфні сплави на основі Zr, такі як $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}B_{22.5}$ (Vit1) та ін. У цих склоутворюючих сплавах кристалі-

зація стає утрудненою через наявність деякого локального геометричного ближнього порядку типу ікосаедричних кластерів, які, однак, несумісні з топологією заповнення простору, а отже, не можуть у більшості випадків безпосередньо призвести до загальної кристалізації. За даними [147–149] ці ікосаедричні кластери можуть полегшити нанокристалізацію, слугуючи потенційними ділянками для гетерогенного зародження первинних кристалів. Однак, ґрунтуючись на результатах ТЕМ-досліджень, у роботі [150] описано так званий ефект «затискання», що відповідає загальмованому росту ікосаедричних нано-утворень-«ембріонів» у напрямку від свого ядра. При цьому їхній ріст повністю припиняється, коли навколишні ікосаедричні кластери, як показано на рис. 1.23, закріплюють їхні межі. Лише після того, як густина ікосаедричних «ембріонів» у сплавах системи Zr–Co–Cu–Al досягне 10^{24}–10^{25} м$^{-3}$, в об'ємі АМС починають формуватися нанокристали [151]. За даними [152], об'ємна частка нанокристалів, отриманих відпалом аморфного сплаву на основі Zr, зокрема $Zr_{52.5}Al_{10}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}$, може досягати 80% з розміром зерен ~10 нм.

У сплавах на основі Al кристалізація відбувається набагато легше через наявність гартованих кристалічних ядер з середнім порядком розташування атомів [153–155]. Автори праць [153, 156, 157] повідомили про кристалізацію у деяких аморфних алюмінієвих сплавах за температур, які значно нижчі від

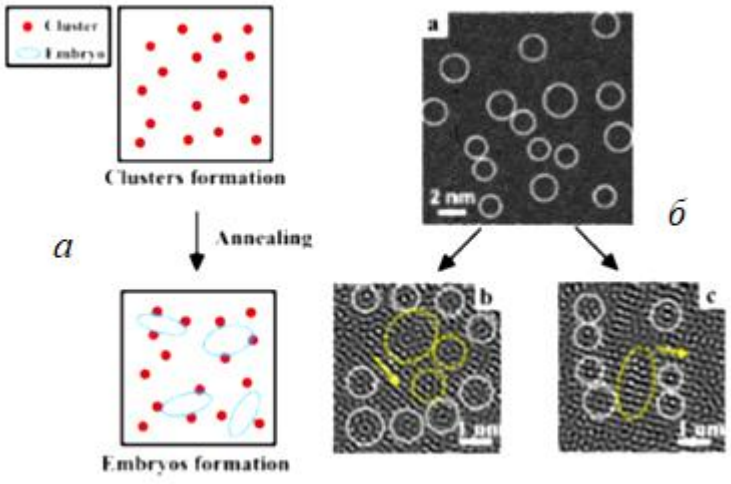


Рисунок 1.23 – Схема (*а*) та ТЕМ-зображення високої роздільної здатності (*б*) впливу "затискання" ікосаедричних кластерів при нанокристалізації [150]

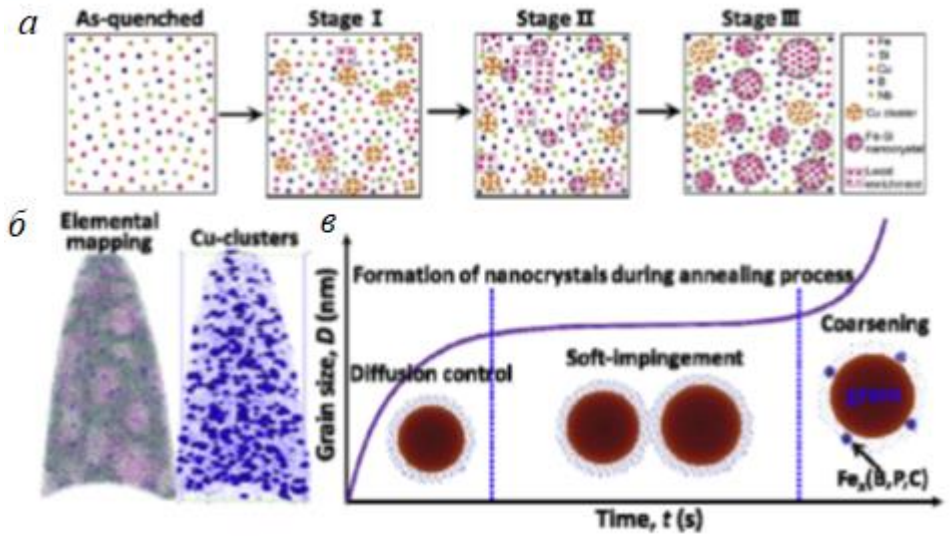


Рисунок 1.24 – (*а*) Схема еволюції мікроструктури сплаву FINEMET шляхом первинної кристалізації [158]; (*б*) елементна карта і кластери Cu у сплаві $Fe_{84.75}Si_2B_9P_3C_{0.5}Cu_{0.75}$ після відпалу при 420 °C протягом 48 хв [159]; (*в*) ілюстрація механізму утворення нанокристалів в аморфних сплавах під час ізотермічного відпалу

температур їх кристалізації. За високої частинкової густини (10^{22}–10^{23} м$^{-3}$) гартованих ядер їхній подальший ріст може бути зупинений через зменшення дифузійних шарів, що регулюють ріст кристалів.

Аморфні сплави на основі Al, а також деякі аморфні сплави на основі Fe, використовують для виготовлення м’яких магнітних сплавів з аморфно-нанокристалічною структурою. В аморфних сплавах на основі Fe, легованих купрумом та іншими елементами, кластери Cu, як правило, є активними каталітичними центрами для утворення первинних нанокристалів ГЦК-Fe. Результати вивчення нанокристалізації АМС FINEMET (FeSiBNbCu) [158, 159] показали, що Cu-кластери з високою частинковою густиною (10^{24} м$^{-3}$) утворюються ще до початку кристалізації та є гетерогенними ділянками ядер для первинної кристалізації. Водночас виявлено, що великі за розміром атоми Nb, створюючи дифузійні щари, гальмують ріст нанокристалів ГЦК-Fe та стабілізують наноструктуру. На рис. 1.24 узагальнено зміни у структурі згаданих АМС під час їхньої термічної обробки, спостережені у [158, 159].

Аморфно-нанокристалічні сплави можуть бути також виготовлені із кристалічних через перегрупування кристалів в аморфні фази (т.зв. твердотільна аморфізація). Цього можна досягнути за допомогою високоенергетичного опромінення, наводнення, прикладеним тиском, механічним легуванням та сильною механічною деформацією. Процеси аморфізації, як правило, спричинені збільшенням вільної енергії кристалічної фази до значень, які є вищими, ніж для аморфної фази. Збільшення вільної енергії може бути викликано утворенням нерівноважного твердого розчину або накопиченням дефектів кристалічної ґратки. Цікаво зазначити, що твердотільна аморфізація призводить до утворення міжгранулярних аморфних шарів. На початку 1977 р. дослідники вперше виявили міжгранулярні аморфні фази в кераміці [160, 161]. Згодом, у праці [162] було з'ясовано, що міжгранулярні аморфні шари можуть утворюватися на межі зерен полікристалічних сплавів, таких як Ni-леговані W чи Mo. Формування таких міжгранулярних аморфних шарів пов'язано з фазовими переходами на межі зерен. Експериментальні результати показали, що існує більше одного типу міжгранулярних шарів. За допомогою скануючої трансмісійної електронної мікроскопії та трансмісійної електронної мікроскопії високої роздільної здатності вивчено межі зерен у кераміці на основі Al_2O_3, легованій оксидами Mg, Ca та Nd [163]. Як показано на рис. 1.25, на границях зерен можуть виникати: (I) один шар допантів; (II) чисті межі зерна (відсутній шар допантів); (III) двошарові; (IV) багатошарові (більше двох шарів атомів); (V) міжгранулярна плівка нанорозмірної рівноважної товщини; (VI) адгезійні шари різної товщини.

Подібна аморфізація меж зерен спостерігалася також у низці подвійних, потрійних, а також багатокомпонентних сплавів, таких як Ni–W [164], Cu–Zr–Hf [165], високоентропійні сплави (ВЕС) на основі нікелю $Ni_{29}Fe_{23}Co_{23}Cr_{23}Zr_2$, $Ni_{25}Fe_{23}Co_{23}Cr_{23}Mo_2Nb_2Zr_2$ [166] тощо. Зокрема, товщина міжгранулярних аморфних шарів у сплавах Cu–Zr коливається від 1 до декількох нанометрів. У цих аморфно-нанокристалічних сплавах утворення аморфних міжзеренних границь в основному викликається сегрегацією, індукованою розпадом зерен. Сегрегація окремих зерен уперше була виявлена Вайссмюллером [167] і тепер є

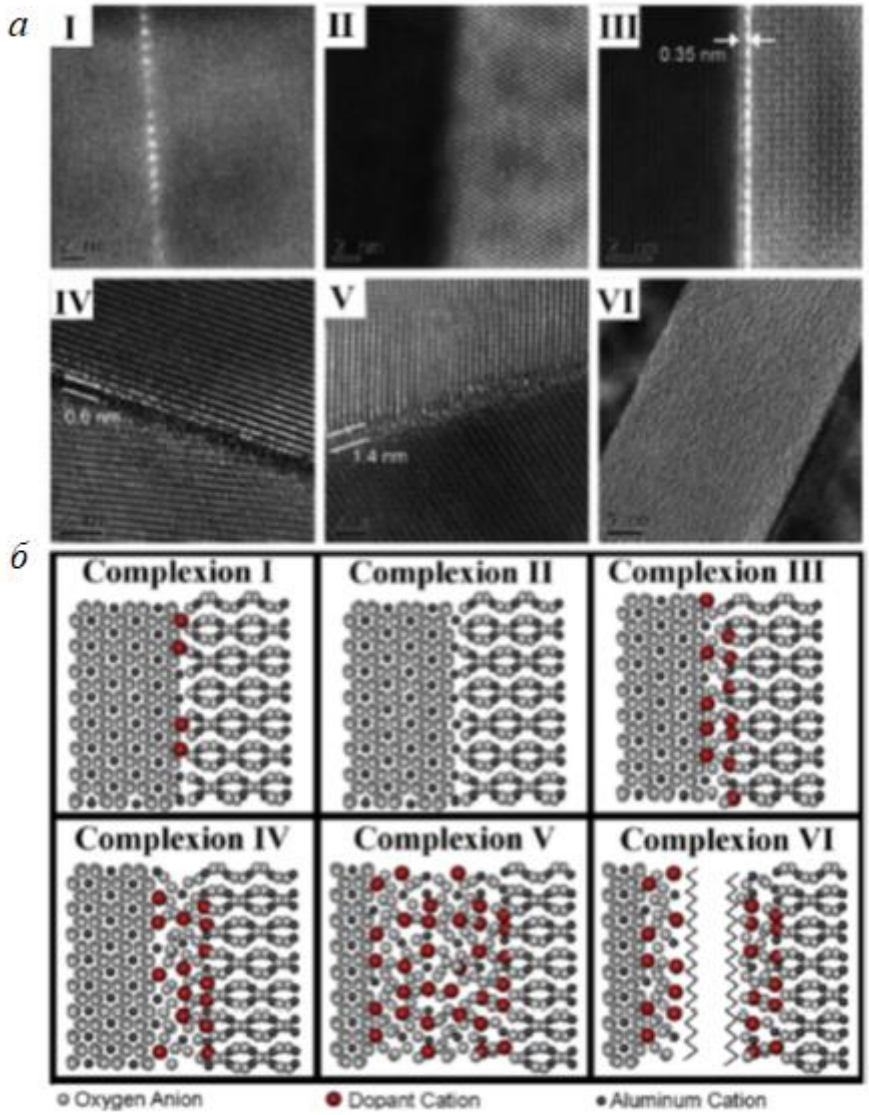


Рисунок 1.25 – (*а*) ТЕМ-зображення високої роздільної здатності меж зерен (I- III) та (IV- VI) у кераміці на основі Al_2O_3 легованому оксидами Mg, Ca та Nd. Світлі плями на границях зерен (I, II, III) вказують на присутність атомів Nd. Міжзеренна границя I є моношарова; границя II відсутня; границя III є двошаровою з товщиною ~ 0,35 нм; границя IV вказує на невпорядкований шар товщиною 0,6 нм (багатошарова адсорбція); границя V міжзеренна плівка тов.-щиною ~1,5 нм; границя VI є міжзеренний адгезійний шар різної товщини; (*б*) схематичні зображення шести різних міжзеренних границь I-VI, що ґрунтуються на вище наведених ТЕМ-зображеннях (*а*) [163]

одним із перспективних шляхів стабілізації нанокристалічних сплавів. На фундаментальному рівні підвищену стійкість нанокристалів можна пов’язати зі

зменшенням рухливості меж зерен за рахунок росту зерен (кінетичний механізм), або ж зі зниженням енергії на межі зерен (термодинамічний механізм) [168]. У працях [169, 170] на прикладі системи Cu–Zr моделювали фазові переходи, зумовлені сегрегацією та фазовими переходами на межах зерен, використовуючи гібридні атомні імітації Монте-Карло методу молекулярної динаміки. Виявилено, що межі зерен можуть переходити від упорядкованих до невпорядкованих, коли концентрація легуючих елементів на межах зерен досягає критичного значення. У результаті цих досліджень запропоновано правила вибору матеріалів для прогнозування формування аморфних-кристалічних систем з межами зерен різних типів. В основному вони ґрунтувалися на двох міркуваннях: 1) полегшення сегрегації легуючих елементів на межі поділу; 2) зниження енергії утворення аморфної структури.

1.6. Фізико-хімічні властивості аморфних сплавів

1.6.1 Морфологія поверхні АМС

Фізико-хімічні властивості АМС визначаються не тільки хімічним складом, але й умовами їх виготовлення та подальшої обробки чи модифікації [171]. Слід зазначити, що однією з найважливіших характеристик матеріалів, яка зумовлює їхні експлуатаційні властивості, зокрема зносостійкість, контактну жорсткість, корозійну тривкість та інші функціональні характеристики поверхні тощо, є наногеометрія поверхні або шорсткість [172]. Відомо [173], що початкова шорсткість переважно є наслідком технологічного процесу одержання аморфних сплавів. Шорсткість АМС формується поверхневими нерівностями, які виникають під час інжектування розплаву на охолоджену підкладку. Нерівностям безпосередньо на поверхні АМС притаманні розміри нанометрового порядку (висота до 100 нм і крок між ними до 1000 нм), а вони самі є частково відбитком поверхні охолоджуючого елементу, а також результатом виходу бульбашок газу (кисню, аргону) з об’єму зразка до контактної чи зовнішньої поверхонь. Загалом, наногеометрія поверхні визначається внутрішньою структурою твердого тіла, її дефектами, а також процесами взаємодій поверхні

твердого тіла з навколишнім середовищем (окиснення, адсорбція тощо) [173–176].

Серед таких досліджень виділимо праці, в яких описано вплив методу отримання аморфних сплавів на морфологію їхньої поверхні. Наприклад, у роботі [177] досліджено шорсткість контактної та зовнішньої поверхонь стрічки аморфного сплаву $Co_{22}Y_{54}Al_{24}$. Виявлено, що параметри шорсткості поверхні, зокрема, середня шорсткість (R_a) та середньоквадратичне значення шорсткості (R_q) контактної поверхні сплаву $Co_{22}Y_{54}Al_{24}$ є більшими порівняно зі значеннями для зовнішньої поверхні сплаву. Подібні результати отримали автори праці [178] під час досліджень аморфної стрічки $Fe_{86}Zr_7Nb_1Cu_1B_5$. Це зумовлено тим, що під час процесу виготовлення контактна поверхня стрічки формується безпосередньо при контакті з охолоджуючим мідним барабаном, а тому визначається шорсткістю його поверхні та наявними дефектами [179].

Зміну морфології поверхні аморфних стрічок залежно від температури, тривалості їх відпалу та швидкості охолодження вивчали автори у статті [180]. Показано, що параметри шорсткості поверхні стрічки АМС $Co_{59}Fe_5Ni_{10}Si_{11}B_{15}$ залежать від режимів термічної обробки. Параметри середньої шорсткості та середньоквадратичного значення шорсткості зовнішньої поверхні стрічки зростають монотонно від значень R_q = 0,7 нм і R_a = 0,5 нм вихідного зразків до R_q = = 1,3–2,4 нм і R_a = 0,9–1,8 нм після відпалу зразка за T = 350–450 °C. Внаслідок підвищення температури відпалу до T = 475 °C помітно зростають величини обох параметрів шорсткості, а саме до R_q = 11 нм і R_a = 4,9 нм. Такий вплив збільшення температури відпалу пов’язаний зі структурною релаксацією в об’ємі аморфного сплаву, що сприяє істотному покращенню його фізичних властивостей. Структурна релаксація зумовлює досягнення стабільнішої структури за рахунок композиційного і топологічного упорядкування на малих відстанях. Дифузійні процеси на поверхні сплаву проходять швидше і у помітно більших масштабах, ніж в об’ємі аморфного матеріалу, що полегшує формування нанокристалічної фази і веде до формування структури за нижчих температур і за коротший період часу [181].

Поверхня стрічки невідпаленого АМС $Fe_{77}Si_8B_{15}$ є типовою для аморфних матеріалів і не містить будь-яких структурних особливостей. Знайдені авторами [182] профілі шорсткості поверхні вказують на нерівності до 13 нм, але після відпалу зразків за температур 300 і 350 °С на їх поверхні формується зерниста структура, за рахунок виділення кристалів розмірами декілька нанометрів і з близькою до сферичної форми морфологією. За температури 350 °С на деяких ділянках простежуються пори з характерним розміром до 4 нм, утворення яких, ймовірно, пов'язано з сублімацією легколетючих компонентів у процесі термічної обробки аморфної стрічки. Формування кристалів зі сферичною морфологією, ймовірно, зумовлене швидким нагріванням аморфної стрічки. Загалом в аморфних зразках типу Fe–B–Si відпал з різною швидкістю призводить до формування кристалів з різною морфологією. За невеликих швидкостей нагрівання має місце утворення кристалів дендритної форми, а відпал за вищих швидкостей може призводити до утворення близьких за розмірами дрібних кристалів, що володіють рівномірною морфологією. Викликано це тим, що швидке нагрівання активізує процес утворення зародків. При цьому зменшується швидкість росту кристалів та формується щільна нанокристалічна структура [183]. Водночас збільшення температури ізотермічного відпалу сприяє істотному збільшенню розмірів кластерів. Причому, утворені під час попередніх стадій нанок ристали стають центрами наступної кристалізації [182]. Профіль нерівностей поверхні зразка при температурі відпалу 400 °С характеризується помітно меншими перепадами висот порівняно з вихідним сплавом і становить ≅0,3 нм.

Протилежні результати були отримані авторами праць [184, 185]. У статті [184] описано дослідження поверхонь аморфного та нанокристалізованого сплавів $Fe_{91}Zr_7B_2$ методом атомно-силової мікроскопії. За результатами обробки АСМ-зображень встановлено, що при відпалі АМС поверхня стає більш розвиненою унаслідок зародження та росту зерен нанокристалічних фаз з середнім розміром 10–15 нм. У [185] вивчено зміни у морфології поверхні аморфних і нанокристалічних стрічок складу $Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$. Стрічки відпалювали при 425 і 495 °С протягом 3 год. Перша температура відповідає температурі утворення

фази α-Fe(Si), а друга – першому піку кристалізації, визначеного ДСК методом. АСМ-зображення поверхні сплаву, відпаленого при 425 °С, свідчать, що за таких умов в аморфній матриці відбувається ріст первинної фази α-Fe(Si). Відпал при 495 °С спричиняє перетворення аморфної фази у фазу Fe-боридів. Середньоквадратичні значення шорсткості поверхні зростають від 21,34 нм до 42,79 нм при підвищенні температури від 425 до 495 °С, тобто удвічі збільшується максимальне значення між “підвищеннями-заглибленнями” рельєфу поверхні.

Отже, морфологія поверхні сплавів, залежить від її компонентного складу, умов синтезу та модифікації, що є підставою прогнозування фізико-хімічних властивостей АМС і оптимальних умов їх практичного використання. Морфологія поверхні матеріалу визначає не тільки швидкість хімічної реакції, але й активність фізичних процесів, що її супроводжують: адсорбція реагентів, закріплення поверхневих оксидних, інгібіторних шарів, полімерних плівок, тобто адгезії. Таким чином, розвинутість поверхні (шорсткість) і рівень дисперсності поверхневих частинок (розмір кластерів та нанокластерів) у цілому характеризують її енергетичний стан.

1.6.2. Магнітні властивості АМС

Для кількісного опису магнітних явищ у твердих тілах використовують аксіальні вектори: вектор напруженості магнітного поля *H*, вектор магнітної індукції *B* і вектор намагніченості *J*. За характером взаємодії з магнітним полем і за внутрішньою магнітною структурою речовини поділяють на магнітно-упорядковані і магнітно-неупорядковані. У перших, магнітні властивості проявляються сильно, що обумовлює їх широке практичне використання, тоді як у магнітно-неупорядкованих твердих тілах магнетизм слабкий. Терміни “слабкий” і “сильний” магнетизм умовні і наводяться тут в “інженерному” розумінні цих явищ і не корелюють з впорядкованою чи неупорядкованою структурою. Аморфні сплави з неупорядкованою структурою володіють покращеними магнітними властивостями порівняно з кристалічними аналогами, що пояснює постійний інтерес дослідників до цього класу матеріалів.

Магнетизм матеріалів визначається магнітними властивостями атомів перехідних металів (*d*- і *f*-елементи), що входять до їх складу. Електрони, які беруть участь у створенні магнітного моменту атома, діють двояко. По-перше, кожен електрон, обертаючись довкола ядра, створює мікроскопічне електричне поле, яке характеризується магнітним моментом і величина якого дорівнює добутку мікроскопічного струму на площу орбіталі електрона. Цей магнітний момент називається орбітальним $M_{\text{орб.}}$ і зображається вектором, напрямок якого перпендикулярний площі орбіталі. По-друге, кожному електронові властивий власний спіновий момент $M_{\text{сп.}}$. У багатоелектронному атомі складніша ситуація, оскільки виникає компенсація електронних спінових моментів. Атоми, в яких не заповнена *f*-оболонка, можуть характеризуватись більшим магнетизмом, ніж атоми з незаповненою *d*-оболонкою, оскільки у перших може бути до семи одно-направлених спінових моментів, а у других – максимум лише п’ять. Тому рідкісноземельні елементи суттєво підсилюють магнітні властивості не тільки феромагнетиків, але й АМС на основі немагнітного алюмінію.

Для прикладу, величина магнітної проникності кристалічних Fe–Ni сплавів типу “пермалой” досягає значення $\mu \sim 10^5$, причому коерцитивна сила H_c дорівнює всього лише ~0,3 А/м. Петля гістерезису у пермалою настільки вузька, що втрати на перемагнічування виявляються приблизно у 500 разів менші, ніж для «м’якого» магнітного заліза. Магнітожорсткі матеріали застосовують як постійні магніти для створення сильних магнітних полів, для них характерна велика коерцитивна сила, тобто широка петля гистерезису та великі значення насичення намагніченості. Прикладом є сплави Al–Ni–Fe, в яких при індукції насичення близько 1,5 Т коерцитивна сила досягає ~10^5 А/м при $B_{\text{ос}}$ ~1,3 Тл. У сплавах з церієм, самарієм і ітрієм H_c постійних магнітів може досягати ~10^6 А/м. У сплавах з рідкісноземельними металами досягаються дуже великі значення коерцитивної полів, зокрема $H_c = 2 \cdot 10^6$ А/м для сплаву Sm–Co [186].

Найбільш дослідженими в плані магнітних властивостей є АМС на основі Fe та Co, зокрема FINEMET® та HITPERM®. Вони є сучасними матеріалами для

трансформаторних виробництв завдяки своїм високим магнітом'яким властивостям та намагніченості насичення. FINEMET ® перший у світі нанокристалічний м'який магнітний матеріал, що був розроблений компанією Hitachi Metals. Він має високу щільність потоку насичення та високу проникність [187]. FINEMET® володіє стабільними характеристиками у широкому температурному інтервалі і забезпечує чудові показники придушення електромагнітного шуму та сприяє економії енергії. Це також дозволяє зменшити розміри та вагу електричних й електронних пристроїв. У сплавах типу FINEMET (Fe–Si–B–Nb–Cu) м'які магнітні властивості переважають завдяки хорошій здатності до формування склоподібного стану та нанокристалічної структури унаслідок відпалу [188].

Основна увага у світових наукових колах зосереджена на дослідженні взаємозв'язків між складом, структурою та магнітними властивостями АМС. Основним центром синтезу, дослідження та впровадження магнітом'яких АМС в Україні є Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України [189–191]. Співробітники інституту розробили технології отримання магнітом'яких аморфних і нанокристалічних стрічкових сплавів на основі заліза надшвидким охолодженням розплаву, а також виготовлення з них нанокристалічних магнітопроводів з високою термічною стабільністю магнітних властивостей. Розроблені матеріали впроваджені для виробництва магнітопроводів, трансформаторів і дроселів на їх основі в таких галузях промисловості як енергетика, силова електроніка, приладобудування та ін. [192]. Зокрема, показано, що прямокутна петля гістерезису (див. рис. 1.26) з одновісною анізотропією, паралельною осі стрічки, досягається після термообробки АМС у поздовжньому магнітному полі. У такий спосіб досягають найвищих значень максимальної магнітної проникності. Питомі втрати на перемагнічування в аморфних і нанокристалічних сплавах менші за втрати в електротехнічній сталі в 3 та 15 разів відповідно.

Магнітопроводи з аморфних і нанокристалічних сплавів мають значно менші питомі магнітні втрати порівняно з електротехнічної сталлю, пермалоями і феритами. Вони володіють відносно високою початковою і максималь-

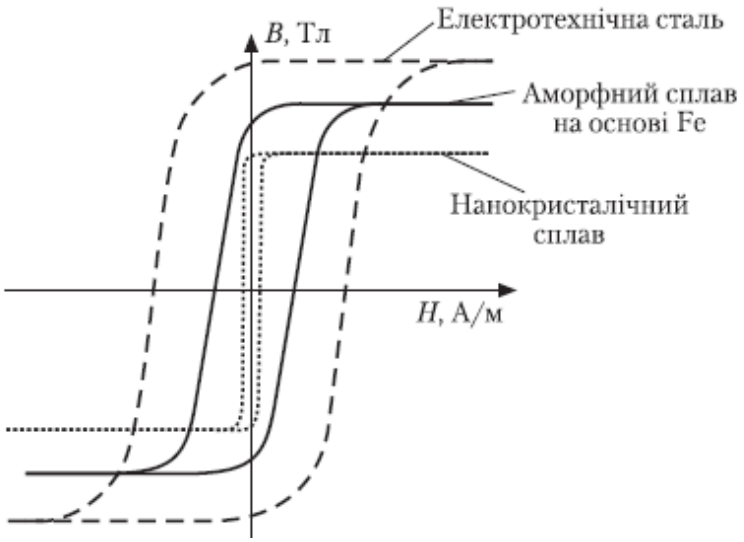


Рисунок 1.26 – Приклади петель гістерезису на залежностях магнітної індукції від сили магнітного поля вихідного аморфного, нанокристалічного сплаву (Fe–Si–B), а також електротехнічної сталі [192]

ною магнітною проникністю і індукцією насичення на високих частотах (табл. 1.7). Завдяки унікальним властивостям, аморфні сплави набули широкого поширення в сучасній радіоелектронній апаратурі, насамперед, в трансформаторах вторинних джерел живлення РЕА на частотах до 100 кГц, широко смугових трансформаторах пристроїв зв'язку, імпульсних трансформаторах з потужністю імпульсу до десятків МВт на частотах від 0,5 МГц і вище, вимірювальних трансформаторах струму і напруги, узгоджуючих трансформаторах, магнітних модуляторах, високочутливих датчиках змінного і постійного струму, в магнітних екранах, дроселях фільтрів та насичення, накопичувальних дроселях і т.д. Їх цінною особливістю є те, що при перемагнічуванні в осерді низькі опори АМС і мала товщина стрічки 20–30 мкм знижують втрати енергії, пов'язані з вихровими струмами. Так, втрата в осердях АМС системи Fe–Si–B складає 0,06 Вт/кг, тобто у 20 разів нижча, порівняно з текстурованою листовою трансформаторною сталлю. За даними [193], у США заміна трансформаторної сталі на АМС Fe–Si–B за 1 рік склала економію в 300 млн. доларів.

Магнітні властивості нового нанокристалічного сплаву ММ-11Н визначаються його унікальною однодоменною структурою (5…12 нм), що досягається регульованою термообробкою аморфних стрічок сплавів Fe–Nb–Cu–Si–B з

Таблиця 1.7 - Характеристики сплавів марки ММ, отримані при вимірюванні стандартних осердь МТ03210-Р-0020 в пластикових боксах (стрічка товщиною 25 мкм після оптимальної термообробки) [194]

Параметри	Марка сплаву		
	ММ-11Н	ММ-2	ММ-5Со
Основний компонент сплаву	Fe	Fe	Co
Товщина стрічки [мкм]	15 ÷ 30	15 ÷ 30	15 ÷ 30
Питомий електричний опір ρ [Ом·мм^2/м]	1,20	1,25	1,35
Термічний коефіцієнт опору [10^{-4} K^{-1}], (20…200С°)	1,0	1,8	0,8
Індукція насичення B_S [Тл], не менше	1,20	1,45	0,46
Температура Кюрі T_C ° [С]	605	390	160
Магнітострикція насичення [ппм]	1,5 ± 0,2	24,0	0,2
Статична коерцитивна сила H_c [А/м]	0,5…0,7	≤ 3	≤ 0,2
Початкова магнітна проникність μ_i (f = 1 кГц, H=0,1 А/м)	30000 ÷ 120000	2000 ÷ 15000	1000 ÷ 160000
Максимальна магнітна проникність μ_{max} (f = 1 кГц, H=0,1 А/м)	60000 ÷ 450000		
Питомі втрати в осерді P_{Fe} [Вт/кг], (0,2 Тл /20 кГц)	≤ 5	≤ 10	3
Питомі втрати в осерді P_{Fe} [Вт/кг], (0,3 Тл /100 кГц)	≤ 110	180	100
Діапазон робочих температур [°С]	–60 ÷ +120	–60 ÷ +100	–40 ÷ +95
Максимальна температура використання [°С]	130	120	105

можливими іншими добавками. Тому автори праць [195, 196] дослідили вплив якісного і кількісного вмісту додатків Cu та Nb на кристалізацію та магнітні властивості аморфних металевих сплавів складу Fe–Si–B–Me. Виявлено, що легування АМС купрумом знижує температуру кристалізації (T_x) на 45 К та

зумовлює розширення температурного інтервалу існування магнітних фаз різного складу. Додатки ніобію до аморфного $Fe_{77}Cu_1Si_{13}B_9$ підвищують температуру кристалізації до 795 К і, водночас зменшують розміри нанокристалів до 10–12 нм. Підвищення температури відпалу сплаву до 930 К, призводить до збільшення розмірів нанокристалів до 50–60 нм. Результати Х-променевого фазового аналізу АМС нагрітих до Т=895 К вказує на існування нанокристалічних фаз α-Fe, Fe_3B, $Fe_{23}B_6$ з підвищеними магнітними характеристиками [197, 198].

Кращих магнітних властивостей АМС можна досягти за рахунок оптимізації їх композицій та умов термообробки. М'які магнітні властивості аморфних сплавів можна значно підвищити шляхом відпалу, а також введенням легуючих додатків, насамперед таких *f*-елементів як Gd, Tb, Dy, Go, Er, Sm та Eu [199]. Покращення магнітних властивостей АМС на основі феруму зазвичай пояснюється магнітними взаємодіями між утвореними наночастинками α-Fe. Мікроструктура з випадково-орієнтованими наночастинками α-Fe, вбудованими в аморфну матрицю, усереднює магнітну анізотропію і викликає покращення м'яких магнітних властивостей. Наприклад, унаслідок відпалу магнітна проникність може збільшуватися більше ніж у 30 разів [200]. У роботі [201] досліджено магнітні властивості аморфного і нанокристалічного сплавів системи Fe–Cu–Nb–Si–B. Відпал при 733 К аморфного сплаву $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ дозволяє одержувати нанокристалічні матеріали, які проявляють м'які магнітні властивості, що залежать від тривалості відпалу. Зокрема, початкова магнітна сприйнятливість цього сплаву зростає при збільшенні тривалості відпалу від 0,5 до 14 год.

У роботі [202] описано магнітні властивості нанокристалічних сплавів $(Fe_{80}Nb_6B_{14})_{1-x}M_x$ (де M = Ni, Ag, Gd та Tb; x = 0,08, 0,16 та 0,32) з середнім діаметром кристалітів від ~10 до 30 нм. Фазова ідентифікація виявила, залежно від складу сплаву, утворення тернарних та бінарних фаз $РЗМ_2Fe_{14}B$, $РЗМFe_2$, відповідно. Встановлено, що у випадку сплавів з Ag додатковий магнітний момент атома Fe збільшується від $2{,}26\mu_B$ до $3{,}36\mu_B$ при x = 0,08 та 0,32, відпо-

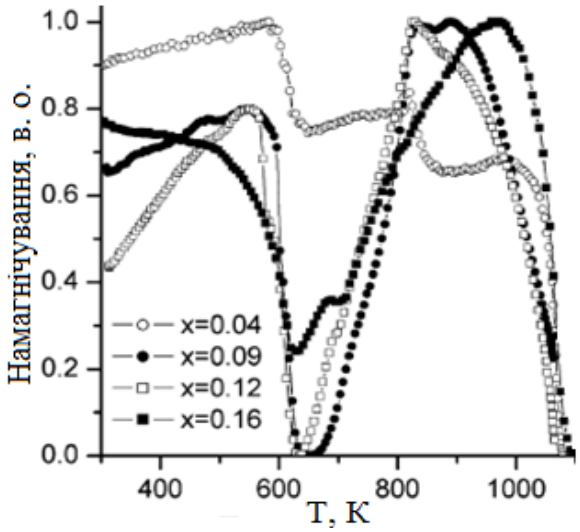


Рисунок 1.27 – Температрна залежність намагнічування аморфних сплавів складу $(Fe_{80}Nb_6B_{14})_{1-x}Tb_x$ при значеннях x = 0,04; 0,09; 0,12 та 0,16 [203]

відно. Водночас при додаванні Ni спостерігається зворотній ефект завдяки появі фаз Fe–Ni. У роботі [203] продовжено дослідження магнітних властивостей цих сплавів. Для АМС $(Fe_{80}Nb_6B_{14})_{1-x}Tb_x$ на основі даних термомагнітних досліджень (рис. 1.27) встановлено, що сплави є метастабільними і кристалізуються при температурі вище 650 K. Більше того, спостережуване збільшення намагніченості (в області температур до 500 K) навело авторів на думку про існування блокувальних ефектів магнітних моментів, які можна пояснити локальною магнітокристалічною анізотропією та кристалічною дезорієнтацією, виникнення яких зумовлене методом синтезу зразків.

Топологія поверхні аморфних сплавів також впливає на їхні магнітні властивості. Зокрема авторами статті [204] досліджено вплив мікроструктурних і поверхневих морфологічних змін унаслідок відпалу (T = 540 °C; тривалість 30 хв) на магнітом'які властивості сплавів $Fe_{73.5-x}Cr_xSi_{13.5}B_9Nb_3Au_1$ (x = 1–5) (табл. 1.8). Виявлено, що збільшення вмісту Cr дещо знижувало середній розмір зерен α-Fe(Si) фази. Процес нанокристалізації починався на поверхні сплаву, а потім поширювався в об'єм матеріалу. Результати АСМ досліджень засвідчили варіацію морфології поверхні, густини і розмірів виступів уздовж площини стрічки внаслідок мікроструктурних змін, спричинених термічним відпалом та

Таблиця 1.8 – Вплив складу на *м*агнітні характеристики вихідних та відпалених протягом 30 хв за T = 540 °С сплавів $Fe_{73.5-x}Cr_xSi_{13.5}B_9Nb_3Au_1$ [204]

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	0,020
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

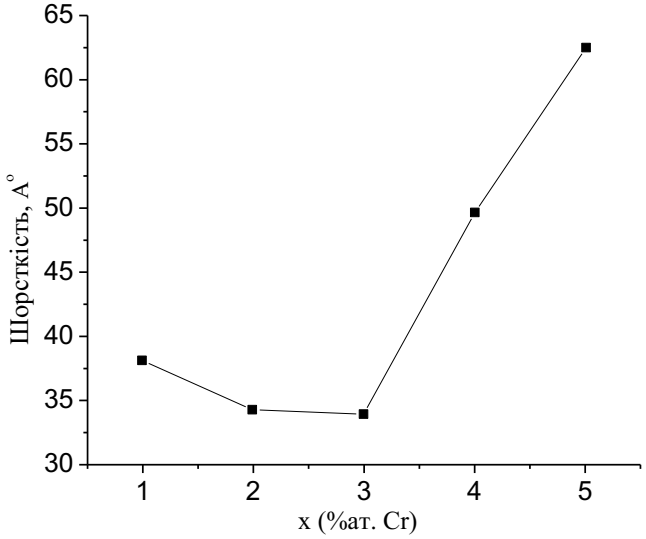


Рисунок 1.28 – Залежність шорсткості поверхні сплавів $Fe_{73.5-x}Cr_xSi_{13.5}B_9Nb_3Au_1$, відпалених за T = 540 °С протягом 30 хв. від їх складу [204]

різним вмістом Cr (рис. 1.28), які досить добре узгоджуються з магнітними характеристиками відпаленого сплаву. Аналіз рис. 1.28 та даних табл. 1.8 свідчить що параметр H_c знаходиться у прямій залежності від шорсткості поверхні, тоді як для μ_i та μ_{max} спостерігається обернене співвідношення.

Отож, особливості структури аморфних сплавів зумовлюють, що під час аналізу їх магнітних властивостей необхідно приймати до уваги метастабільний характер магнітних станів і флуктуації основних енергетичних параметрів, які визначають магнітний стан іонів, тобто їх оточення, механізми обміну і

локальну анізотропію. Як наслідок, змінюючи у процесі одержання аморфних сплавів як природу легуючих додатків, так і співвідношення компонентів, отримуємо можливість плавного регулювання їх магнітних характеристик. Більше того, особливістю аморфних сплавів є наявність нанорозмірних областей, процеси намагнічування у яких відбуваються незалежно від металевої матриці.

1.6.3. Електричні властивості аморфних сплавів

Серед цілого ряду експериментальних методів резистометрія виявилася досить ефективним засобом дослідження процесів, що відбуваються в кристалічних тілах, який дозволив з'ясувати критерії меж застосування тих чи інших теоретичних уявлень [193, 205–219]. Це зумовлено наявністю чітких теорій електроопору для кристалічних тіл, які знайшли експериментальне підтвердження [205]. Питомий електроопір чистих металів з ідеальною кристалічною ґраткою має найменші значення. Уведення домішок і плавка металів призводять до змін кристалічної ґратки і збільшення ρ [193, 206–211]. Питомий електроопір сплавів вищий (до 10 мкОм·м), ніж у чистих металів [205, 212]. Діапазон коливання значень питомого електроопору ρ металічних провідників сягає трьох порядків. Питомий електроопір провідників залежить від багатьох чинників: температури, деформації, магнітного поля, тиску та інших факторів. Згідно з класичною електронною теорією металів, величину питомого опору металічного провідника визначає вираз

$$\rho = \frac{2mV_T}{e^2 n \lambda_{cp}}, \tag{1.24}$$

де m – маса електрона; V_T – середня швидкість теплового руху електрона всередині металічного провідника; λ_{cp} – середня довжина вільного пробігу електрона.

З підвищенням температури металічного провідника коливання вузлів кристалічної ґратки посилюються, що зменшує середню довжину вільного пробігу електрона [213]. Тому питомий електроопір металічних провідників збільшується з підвищенням температури. Для більшості металів в інтервалі температур від –20 до +100°С ця залежність близька до лінійної:

$$\rho_T = \rho_0\left[1 + \alpha_{\rho,T}(T - T_0)\right] = \rho_0\left[1 + \alpha_{\rho,T}\Delta T\right], \tag{1.25}$$

де T_0 – початкова температура, °С; ρ_0 – питомий електроопір при $T = T_0$; $\alpha_{\rho,т} = T K_\rho$ – середній температурний коефіцієнт питомого електроопору (розмірність $T K_\rho = [1/K]$). В свою чергу, середній температурний коефіцієнт питомого електроопору ($\alpha_{\rho,m}$) в інтервалі температур ($T - T_0$) визначається виразом:

$$TK_\rho = \alpha_{\rho,m} = \frac{\rho_m - \rho_0}{\rho_0(T - T_0)}. \tag{1.26}$$

У випадку нелінійної залежності питомого електроопору від температури, TK_ρ для заданої температури T описується рівнянням:

$$TK_\rho = \alpha_{\rho,m} = \frac{1}{\rho_m} \cdot \frac{dp}{dT}. \tag{1.27}$$

Для більшості чистих металів значення $\alpha_{\rho,m}$ близькі (за винятком магнетиків: заліза, нікелю, кобальту, хрому) до 1/273 або 0,004 $К^{-1}$ [218].

Основні закономірності, що виявляються у процесі дослідження електроопору металів та сплавів, можна зрозуміти, беручи до уваги хвильові властивості електронної провідності. Електронна хвиля створює у просторі потенціал, що є періодичною функцією координат. В ідеальній кристалічній ґратці електроопір прямує до нуля. Коли ж кристалічна ґратка металу або сплаву містить які-небудь деформації, що ведуть до порушення періодичності потенціалу, то з'являється розсіяння електронних хвиль, що й обумовлює електроопір. Існує три основні види дефектів кристалічної ґратки, що приводять до появи електроопору: 1) тепловий рух атомів; 2) порушення періодичності, пов'язане з чергуванням атомів різного сорту або наявністю вакансій (дірок) у вузлах кристалічної ґратки, а також з наявністю введених інших атомів (рис. 1.29); 3) статичні дефекти решітки, пов'язані зі зміщенням центрів коливань атомів від їхніх правильних (ідеальних) місцезнаходжень.

У чистих металах, що не мають статичних дефектів та дірок, електроопір буде залежати тільки від теплового руху атомів, а тому за абсолютного нуля повинен зникнути. Друга причина розсіяння електронів, що є у неповністю упорядкованих металах та сплавах, які мають дірки у вузлах та атоми у міжвуз-

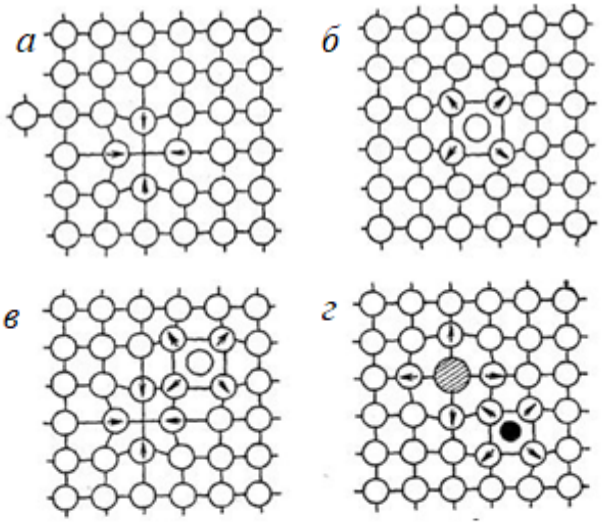


Рисунок 1.29 – Точкові дефекти в кристалічній ґратці: *а* – вакансії; *б* – міжвузловий атом; *в* – дефект Френкеля; *г* – домішкові атоми заміщення (великий) і введення (маленький). Стрілками зазначено напрямки зміщення атомів у ґратці [218]

лових положеннях решітки, обумовлює додатковий електроопір, що залишається при $T = 0$ К. До цього приводить наявність статичних порушень ґратки. Електроопір, що залишається при $T = 0$ К, називають залишковим електроопором і він може бути визначений з вимірів електроопору за низьких температур та екстраполяції результатів до температури абсолютного нуля. Вплив на електроопір неоднорідностей ґратки, що пов’язані з порушенням порядку чергування атомів та статичними дефектами за високих температур, можна дослідити, усунувши пов’язану з тепловим коливанням атомів частину електроопору швидким загартуванням до низьких температур.

Відомо, що концентрація носіїв електричного струму в АМС є величиною того ж порядку, що і в кристалічних стопах (10^{22}см$^{-3}$), проте значення їх питомого електричного опору ρ, подібно як і температурні коефіцієнти опору (ТКО, α), суттєво відрізняються. Опір АМС близький до опору їх розплаву і в процесі охолодження до затвердіння змінюється неперервно з невисоким температурним коефіцієнтом. Як правило, ρ=100-300 мкОм×см, а ТКО не перевищує ~$\alpha=10^{-4}$ К$^{-1}$, причому він може бути додатнім, нульовим і навіть від’ємним

[206] (як приклад, див. табл. 1.9). Зокрема, це простежується у подвійних, потрійних та багатокомпонентних АМС на основі Fe, Co, Ni з металоїдами B, Si, C, P, що містять також Nb, Zr, Pd, V, W та інші легуючі домішки [206, 207]. Порівняно високий електроопір АМС зумовлений, насамперед, розу порядкованістю їх атомної структури, що (поряд з малими значеннями ТКО) суттєво ускладнює аналіз експериментальних результатів: при $\alpha \sim 10^{-4}$ К$^{-1}$ і $\rho \sim 100$ мкОм×см відносні зміни електроопору $\Delta\rho/\rho$ в температурному інтервалі ±300 К складатимуть лише 3%.

Таблиця 1.9 – Значення питомого електричного опору ρ_{300} та ТКО α_{300} деяких АМС систем (Fe, Co, Ni)-Si-B [212]

Склад	$\rho\cdot10^6$, Ом·см	$\alpha\cdot10^4$, К$^{-1}$	Посилання	Склад	$\rho\cdot10^6$, Ом·см	$\alpha\cdot10^4$, К$^{-1}$	Посилання
$Ni_{81,5}B_{18,5}$	–	2,36	[96]	$Co_{78}Ni_2B_{20}$	124	2,91	[99]
$Ni_{63}B_{33}$	–	0,12		$Co_{76}Ni_4B_{20}$	105	2,88	
$Ni_{67}B_{22}Si_{11}$	–	−0,29		$Co_{74}Ni_6B_{20}$	102	3,13	
$Ni_{61}B_{39}$	–	−1,00		$Co_{78}Fe_2B_{20}$	106	3,41	
$Ni_{72}B_{26}Si_2$	103	0,93	[93]	$Co_{76}Fe_4B_{20}$	116	3,12	
$Ni_{72}B_{20}Si_8$	107	0,70		$Co_{74}Fe_6B_{20}$	109	3,10	
$Ni_{72}B_{14}Si_{14}$	116	0,42		$Co_{72}Fe_8B_{20}$	124	2,75	
$Ni_{70}B_{20}Si_{10}$	117	0,29		$Co_{70}Fe_{10}B_{20}$	116	2,90	
$Ni_{65}B_{20}Si_{15}$	159	−0,7		$Co_{65}Fe_{15}B_{20}$	129	2,61	
$Ni_{80}B_{16}Si_4$	77,1	1,26	[97]	$Co_{60}Fe_{20}B_{20}$	124	2,87	
$Ni_{79}Fe_1B_{16}Si_4$	81,8	1,57		$Co_{63,5}Fe_{3,5}Si_{18}B_{10}$	182	0,90	
$Ni_{78}Fe_2B_{16}Si_4$	87,7	1,45		$Co_{65,5}Fe_{6,5}Si_{18}B_{10}$	172	0,81	
$Ni_{77}Fe_3B_{16}Si_4$	88,0	1,25		$Co_{72}Si_{18}B_{10}$	156	1,18	
$Ni_{75}Fe_5B_{16}Si_4$	93,6	1,26		$Co_{75}B_{25}$	–	2,88	[100]
$Ni_{73}Fe_7B_{16}Si_4$	98,8	1,31		$Co_{77,5}B_9Si_{13,5}$	–	2,60	
$Ni_{71}Fe_9B_{16}Si_4$	104,4	1,62		$Co_{75}B_{20}Si_5$	–	2,59	
$Ni_{69}Fe_{11}B_{16}Si_4$	108,3	2,08		$Co_{75}B_{15}Si_{10}$	–	2,38	
$Ni_{61}Fe_{19}B_{16}Si_4$	110,2	4,84		$Co_{70}B_{25}Si_5$	–	1,50	
$Ni_{77}B_{13}Si_{10}$	87,9	1,30		$Co_{72,5}B_{11}Si_{16,5}$	–	1,47	
$Ni_{69,3}Fe_{7,7}B_{13}Si_{10}$	111,1	1,00		$Co_{70}B_{21}Si_9$	–	1,40	
$Ni_{61,6}Fe_{15,4}B_{13}Si_{10}$	121,2	2,37		$Co_{70}B_{12}Si_{18}$	–	1,94	
$M_{75}B_{10}Si_{15}$ $M = Fe_{0,5}Ni_{0,5}$	136	2,86	[98]	$Co_{78}B_{12,5}Si_{9,5}$	–	1,64	
$(Co_{0,1}M_{0,9})_{75}B_{10}Si_{15}$	133	2,83		$Co_{85}B_{15}$	67,4	6,00	[83]
$(Co_{0,2}M_{0,8})_{75}B_{10}Si_{15}$	131	2,77		$Co_{80,75}B_{19,25}$	104	2,80	
$(Co_{0,3}M_{0,7})_{75}B_{10}Si_{15}$	127	2,81		$Co_{76,5}B_{23,5}$	109	2,30	
$(Co_{0,4}M_{0,6})_{75}B_{10}Si_{15}$	125	2,70		$Co_{72,25}B_{27,75}$	125	1,50	
$(Co_{0,5}M_{0,5})_{75}B_{10}Si_{15}$	123	2,53		$Co_{68}B_{32}$	130	1,00	
$(Co_{0,6}M_{0,4})_{75}B_{10}Si_{15}$	121	2,37		$Co_{63,75}B_{36,25}$	160	2,00	
$(Co_{0,7}M_{0,3})_{75}B_{10}Si_{15}$	120	2,34		$(Co_{85}B_{15})_{95}Si_5$	77,8	3,20	[83]
$(Co_{0,8}M_{0,2})_{75}B_{10}Si_{15}$	117	1,93		$(Co_{85}B_{15})_{90}Si_{10}$	116	1,90	
$(Co_{0,9}M_{0,1})_{75}B_{10}Si_{15}$	115	1,75		$(Co_{85}B_{15})_{85}Si_{15}$	125	1,30	
$Co_{75}B_{10}Si_{15}$	114	1,85		$(Co_{85}B_{15})_{80}Si_{20}$	154	1,10	

Аналіз літературних результатів свідчить, що на сьогодні відсутня універсальна теорія опису електротранспортних властивостей АМС. Однією з причин є те, що досить часто аналіз експериментальних результатів провадиться у рамках певних теорій (Фабера−Займана, Еванс, Ґрінвуд і Ллойд [49, 212], Мотта [213, 214] та ін.) з використанням припущень, що не мають надійного фізичного підґрунтя і не спираються на арґументовані факти. З іншого боку згадані теорії були запропоновані насамперед для кристалічних тіл, які для опису АМС лише частково модифікувалися. Як приклад можна привести рівняння запропоноване для питомого електричного опору ρ в рамках дифракційної моделі Фабера-Займана [1−3, 49, 212]:

$$\rho \approx \frac{2\pi m\Omega_0}{\hbar e^2 E_F} S(2k_F)\left|V(2k_F)\right|^2, \qquad (1.28)$$

де m – маса електрона; e – його заряд; k_F – хвильове число Фермі; E_F – енергія рівня Фермі; $S(2k_F)$ – структурний фактор; $V(2k_F)$ – псевдопотенціал; h – стала Планка; Ω_0 – атомний об’єм. Рівняння (1.28) досить добре описує електроопір цілої низки рідких простих металів та сплавів на їх основі [49], а тому його досить часто використовують і для інтерпретації електротранспортних властивостей АМС.

Проте, як відомо, аморфний стан за своєю природою є метастабільним і може характеризуватися цілим набором атомних конфігурацій, тобто різним характером топологічного та хімічного впорядкування. Тому підхід до аморфного стану як деякого гомогенного середовища видається певною мірою спрощеним. Атомну структуру аморфного стану слід скоріше розглядати як гетерофазне (стохастичне) середовище, причому, в кожній із його умовно гомогенних областей мають місце флуктуації параметрів ближнього впорядкування. Тому, як і інші властивості, наприклад, магнітні [213], електротранспортні властивості АМС виявляються досить чутливими до розмірних факторів, які зумовлені різними умовами гартування розплаву [214], структурною релаксацією АМС [215], змінами в локальних атомних конфігураціях [216] тощо. Як наслідок, аналіз експериментальних даних щодо електроопору АМС є досить складним

завданням і, в більшості випадків, носить лише якісний характер.

Ще однією не розв'язаною проблемою є роль атомних неоднорідностей з різним композиційним та топологічним впорядкуванням, властивих аморфній структурі [215], у розсіянні носіїв електричного струму. Не визначено остаточно роль так званих технологічних неоднорідностей (які є наслідком умов гартування) у формуванні електричних властивостей [208, 212, 215]. Таким чином, труднощі в інтерпретації результатів щодо електроопору АМС значною мірою спричинені експериментальними факторами, як за рахунок особливостей впливу структурної невпорядкованості, так і суто технологічних причин.

Серед аномалій питомого електроопору АМС на особливу увагу заслуговує різке зменшення його величини до мінімального значення (рис. 1.30). Даний ефект не може бути пояснений ні з використанням теорії Фабера-Займана, ні з використанням теорії Мотта. Як правило, такий мінімум ($T_{мін}$), спостерігається при досить низьких температурах – порядку кілька десятків кельвінів. Водночас, існують системи, в яких подібний ефект виникає за відносно високих температур. Прикладом таких систем, для яких характерне відємне значення ТКО, можуть слугувати АМС на основі Fe (див. табл. 1.9, [215]), Cr і Mn [212] та Al [216]. На сьогодні існує декілька моделей, які дозволяють пояснити природу такого мінімуму в аморфних системах. Одні з них вважають, що цей ефект за своєю природою є повністю магнітним, а атомна структура впливає на нього лише опосередковано. Серед механізмів розсіяння, що можуть призвести до появи мінімуму на залежностях ρ(T), на особливу увагу заслуговують слабка локалізація та електрон-електронна взаємодія. Ці механізми є наслідком розсіяння хвильових функцій електронів на невпорядкованій структурі і вносять квантові поправки у провідність [171, 177]. Детально такі моделі проаналізовано в [1−3, 5].

Водночас, в рамках інших моделей мінімум електроопору вважається структурно індукованим. Зокрема, автори праці [216] показали, що електроопір аморфних стрічок систем Al-Ni-(Co)-РЗЕ в аморфному стані досить високий і становить близько 120 мОм см (рис. 1.30, *б*). Під час кристалізації значення

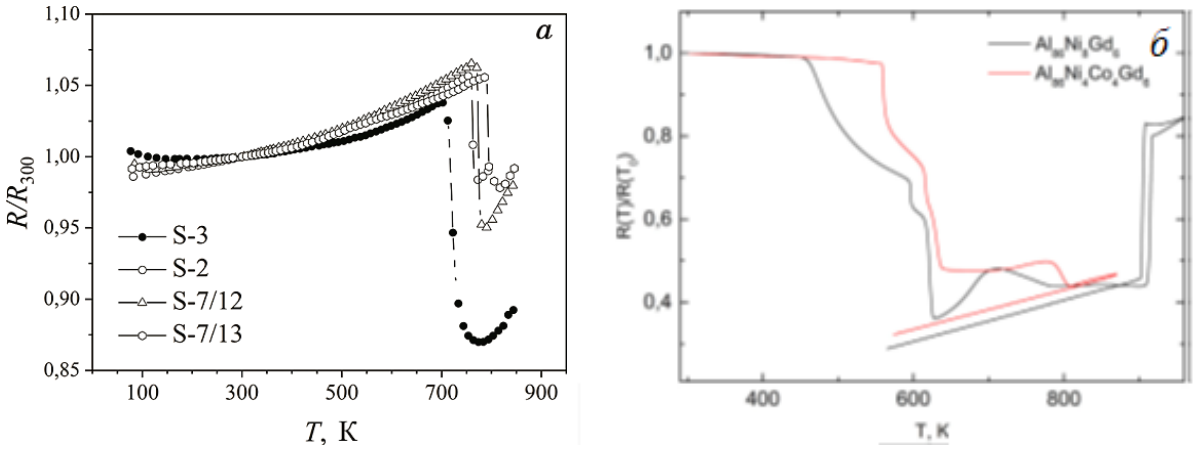


Рисунок 1.30 - Температурні залежності відносного електроопору (R/R_{300}) для АМС системи Fe–B–P–Nb–Cr (*а*) [215] та $Al_{86}Ni_8Gd_6$ і $Al_{86}Ni_4Co_4Gd_6$ (*б*) [216]

питомого опору зменшується вдвічі, проходячи через три стадії, температура яких збігається з даними ДСК в межах ±3 К. Отриману температурну залежність питомого опору в аморфній фазі було пояснено фазовим поділом (розшарування аморфної матриці) перед кристалізацією сплавів. Подібний ефект був виявлений у [209], а потім багато разів підтверджувався для різних сплавів [15, 16]. Саме поява мікрообластей з чистого алюмінію в невпорядкованій аморфній матриці з розмірами набагато більшими за міжатомні відстані (суттєво меншим питомим опором) призводить до зменшення загального питомого опору досліджуваних зразків. Чим вища об'ємна частка таких мікросфер, тим менший питомий опір. Коли стрічка повністю кристалізується, питомий опір досягає свого мінімуму, а потім починає зростати зі збільшенням температури (T>630 К), що характерно для кристалічних металевих сплавів. Альтернативна гіпотеза полягає у тому що мікросфери можна розглядати як джерела додаткового розсіювання електронів. Зазвичай при реалізації такого механізму спостерігається негативне значення ТКО [17]. Аналізуючи результати [216], можна припустити, що перша ділянка, де простежується зменшення ρ (рис. 1.29, *б*), пов'язана з кристалізацією сплаву Al-Ni-Co-Gd та з виділенням наночастинок ГЦК-Al. Дві інші стадії відповідають появі фаз Al_9Co_2 (Al_3Ni) і Al_3РЗМ та формуванню метастабільної сполуки з решіткою типу Pa-3 (a = 17,1 Å), як це

було виявлено в [3, 20]. Останнє зменшення значень ρ в інтервалі температур 700–800 К може бути пов'язане з перетворенням інтерметалічної сполуки Al_3РЗМ кубічної структури в ромбоедричну. Як і багато інших поліморфних перетворень, цей перехід супроводжується невеликим тепловим ефектом.

Підсумовуючи, слід зазначити, що прецизійне вивчення електропровідності дає інформацію про електронну структуру, механізм електропровідності і про зміни атомної структури в аморфному стані. Густина енергетичних станів валентних електронів є фундаментальною фізичною характеристикою, що зумовлює не лише електричний опір і тепломісткість, але й здатність металевої композиції до аморфізації, а також її часову стабільність. Аморфізація і часова стабільність аморфного стану АМС є часто причинами обмеження галузей їх застосування.

1.6.4 Механічні властивості АМС

Аморфні сплави володіють цінним комплексом механічних властивостей [220–238]. Перш за все, їх особливістю є поєднання високої мікротвердості та міцності. При цьому важливим фактором є хімічний склад, оскільки твердість збільшується у ряду металоїдів P, Si, C та B, доданих у сплав як аморфізатори [220]. Властивості аморфних сплавів відрізняються від властивостей кристалічних матеріалів того ж складу. Так, наприклад, для аморфних сплавів на основі елементів підгрупи заліза (Fe, Co, Ni) жорсткість (HW) може досягати значень > 1000, а межа міцності – понад 4,0 ГН $м^{-2}$. Ці значення більші, ніж максимальні значення міцності і жорсткості металічних матеріалів, що використовуються на даний час. Міцність дроту з деяких аморфних сплавів на основі заліза на ~1,0 ГН·$м^{-2}$ більша за міцність так званого рояльного дроту. Значення відношення межі текучості до модуля Юнга σ/E для аморфних сплавів становить 0,02–0,03, що складає майже половину від значення σ/E = 0,05, яке відповідає теоретичній міцності. Це суттєво більше, ніж для найбільш міцних сучасних металічних матеріалів, що використовуються, для яких σ/E становить лише 10^{-5}–10^{-2}. Як ілюструє рис. 1.31, аморфні металеві сплави порівняно з іншими

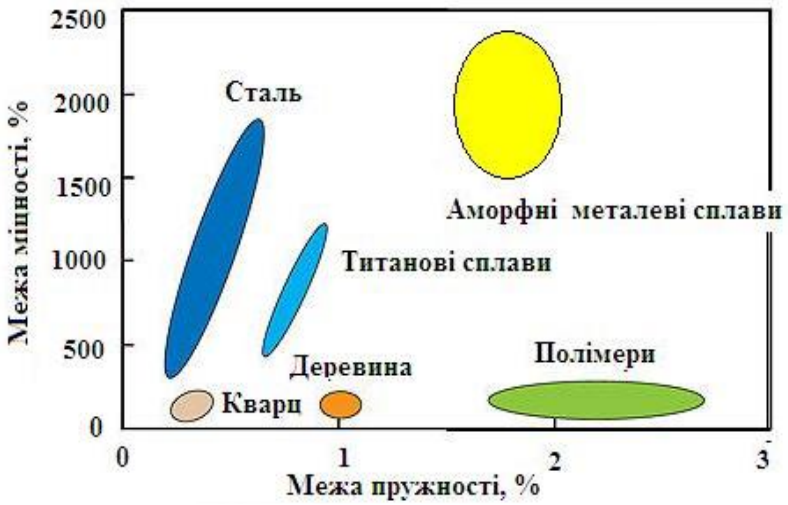


Рисунок 1.31 – Межі міцності та пружності різних матеріалів [220]

конструкційними матеріалами також володіють помітно вищою межею міцності (1500 – 2500 МПа) та інтервалом пружності (1,75 – 2,25 %).

Аморфні сплави на основі Fe, що містять Cr, Mo чи W, володіють не тільки високою опірністю до руйнування, але й термічною стабільністю. Наприклад, АМС $Fe_{54}Cr_{16}Mo_{12}C_{18}$ має межу міцності при розтягу 3800 МПа і температуру кристалізації 880 К. При цьому такі сплави мають високі корозійні характеристики і не окрихчуються при старінні, що робить їх перспективними для використання у високоміцних композитах [235].

Велику групу сплавів з особливими механічними властивостями становлять АМС на основі Al, леговані як перехідними так і рідкісноземельними металами [237, 238]. Ці матеріали володіють високим рівнем межі міцності, значення якого можуть досягати 1,0 і 1,5 ГПа в аморфному і нанокомпозитний станах відповідно.

Відомо, що АМС характеризуються лінійною залежністю між твердістю та міцністю, модулем пружності, межею текучості (наприклад, у сплавів на основі заліза, $H_V = 3{,}2\sigma$). Крім того, міцність кристалічних металів помітно менша, ніж її теоретично можливе значення, а також менша ніж міцність відповідних аморфних фаз. Це пов’язано з наявністю у реальних кристалах дислокацій і тим, що модуль пружності аморфних сплавів на 30–50 % нижчий, ніж кристалічних матеріалів завдяки випадковому розташуванню атомів. Це приз-

водить до збільшення вільного об'єму і до зменшення середньої сили взаємодії між атомами [221].

Структура та властивості АМС залежать від способу та отримання аморфних сплавів [222], зокрема від швидкості охолодження [223]. Наприклад, у роботі [224] показано, що синтез сплавів складу $Ce_{75}Al_{21}Ga_4$ при високій швидкості обертання барабану (~44, 36 та 29 м/с), призводить до утворення нано-аморфних доменів у склоподібній фазі. Водночас, синтез зразків цього ж складу при нижчих швидкостях обертання барабану (~22 і 15 м/с) зумовлює утворення у сплаві нанокристалічних фаз розміром 25–120 нм. Комбіновані ефекти мікроструктурних особливостей призводять до вищої твердості зразків, синтезованих при меншій швидкості обертання барабану, а саме 2,40; 2.20; 2,12; 2,04 та 1,93 ГПа при навантаженні 100 г для АМС, синтезованих при швидкостях барабану ~15, 22, 29, 36 та 44 м/с відповідно. На підставі результатів праці [224] можна стверджувати, що швидкість обертання барабану, під час утворення АМС, є параметром впливу, який може бути налаштований для зміни мікроструктури а, отже, механічних властивостей сплаву не тільки $Ce_{75}Al_{21}Ga_4$, але й інших АМС.

У [225] досліджено механічні властивості контактної та зовнішньої поверхні АМС $Fe_{86}Zr_7Nb_1Cu_1B_5$. Виявлено, що середнє значення мікротвердості контактної поверхні є набагато вищим ніж зовнішньої (479 проти 323 кг/мм^2). Подібні результати отримали автори роботи [226], які визначали мікротвердість для обох поверхонь аморфного сплаву $Co_{22}Y_{54}Al_{24}$. Причиною таких відмінностей мікротвердості є технологічні особливості процесу виробництва стрічки, коли в результаті прямого контакту розплавленого металу з мідним барабаном відбувається дещо швидше охолодження контактної поверхні порівняно з зовнішньою, що збільшує мікротвердість контактного боку стрічки. Такі стрічки з різними механічними властивостями, що залежать від боку стрічки, вико ристовують у багатьох галузях: медицина, енергетика, спорт тощо.

Відомо, що аморфно-нанокристалічний стан характеризується істотно вищою порівняно з аморфним чи кристалічним станами, міцністю. Так, для сплавів, наведених у таблиці 1.10, бачимо що мікротвердість даних матеріалів

Таблиця 1.10 - Значення мікротвердості (H_0) аморфних сплавів до та після проведеної термообробки [227]

Склад аморфного сплаву	H, кг/мм^2		Відносна зміна мікротвердості, $(H_в-H_0)/H_0$, %
	H_0, вихідний сплав	H_0, сплав після термічної обробки	
$Fe_{80}B_{20}$	781±41	976±47	24,9
$Fe_{83}B_{17}$	758±38	932±44	22,9
$Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$	526±21	625±25	18,8
$Ni_{78}B_{18}Si_4$	605±30	711±34	17,5
$Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$	526±21	599±26	13,8
$Fe_{80}B_{14}Si_6$	747±36	881±40	17,9

після відпалу збільшилася на 14–25 % порівняно з початковим аморфним станом. Аналізуючи ці результати, можна зробити висновок, що саме збільшення частки кристалічної фази у зразках та формуванням аморфно-нанокристалічного стану є причиною збільшення величини їх мікротвердості [227]

Проте зв'язок механічних властивостей АМС з їхньою структурою є не настільки однозначним і набагато складнішим. Підтвердженням можуть слугувати результати статті [228], авторами якої досліджено температурні зміни механічних властивостей сплаву $Fe_{84}Nb_7B_9$. Термообробка цього сплаву в інтервалі температур 300÷700 °С передбачає двостадійний процес кристалізації та призводить до змін механічних властивостей стрічок. Під час відпалу в інтервалі температур від 300 до 500 °С структура сплаву залишається аморфною. Збільшення температури відпалу до 550 °С викликає початок першої стадії кристалізації в аморфній матриці. Кристалізація має первинний характер, тобто в аморфній матриці утворюються кристали фази α-Fe. У діапазоні температур від 550 до 600°С існує структура, що складається з кристалічної фази α-Fe, вкрапленої в аморфну фазу та зумовлює помітне покращення механічних властивостей. Відпал при температурі вище 600°С передбачає другу стадію кристалізації. Цей етап характеризується одночасною кристалізацією декількох фаз,

ідентифікованих як FeB, Fe_2B і Fe_2Nb, та втратою механічної міцності. Морфологія тріщин стрічок, які сформувалися після випробовувань зразків на розтяг має крихкий міжкристалічний характер, що вказує на високу дисперсію структури [228], отриману у результаті процесу кристалізації фаз. Подібні результати було отримано для аморфного сплаву $Cu_{50}Zr_{40}Ni_5Ti_5$. Зокрема у роботі [229] показано, що зі збільшенням температури відпалу АМС його мікротвердість зменшується.

Автори [230] дослідили механічні властивості аморфних стрічок $Fe_{73}Ti_5Y_3B_{19}$ та $Fe_{73}Co_5Y_3B_{19}$, а також порівняли ці властивості для контактної та зовнішньої поверхонь. У даному випадку теж підтверджується закономірність, що для АМС $Fe_{73}Ti_5Y_3B_{19}$ значення мікротвердості контактної поверхні є більшими, ніж зовнішньої поверхні. Проте для сплаву $Fe_{73}Co_5Y_3B_{19}$ було отримано обернені результати. Вища мікротвердість зовнішньої поверхні Co-вмісного сплаву пояснюють утворенням підповерхневого шару на цьому боці стрічки. Порівнюючи механічні властивості обох сплавів, встановлено, що сплав $Fe_{73}Co_5Y_3B_{19}$, легований Co має більшу мікротвердість, ніж АМС $Fe_{73}Ti_5Y_3B_{19}$ легований Ti.

Щодо впливу інших легуючих елементів на мікротвердість АМС на основі Fe, то цікаві результати були отримані авторами праці [231]. Ними знайдено, що мікротвердість аморфних сплавів $Fe_{61}Co_{10}Y_8Nb_1B_{20}$, $Fe_{61}Co_{10}Y_8W_1B_{20}$, $Fe_{61}Co_{10}Y_8Mo_1B_{20}$ за методом Віккерса становить 1185, 1214 та 1180 кг/мм^2, відповідно, при навантаженні 100 г. На цій підставі можна стверджувати, що додавання W істотно підвищує механічні характеристики АМС.

Авторами [239, 240] досліджено вплив на структуру, термічну стійкість, характер першої стадії кристалізації і на мікротвердість в аморфному та нанокомпозитному станах часткової й повної заміни нікелю на кобальт в АМС $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xY_6$ і $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xGd_6$ (x = 0-8). Встановлено, що підвищення концентрації кобальту призводить до підвищення температур початку кристалізації та мікротвердості АМС (від 477 до 573 К і від 2,97 до 3,11 ГПа для АМС $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xY_6$; від 496 до 577 К і від 3,23 до 3,4 ГПа для АМС, легованих Gd).

Показано, що формування аморфно-нанокристалічних структур на першій стадії кристалізації приводить до істотного підвищення твердості до 5,0–5,98 ГПа в АМС $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xY_6$ та $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xGd_6$. Слід зазначити, що основними релаксаційним процесами, що приводять до втрати пластичності аморфних сплавів $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ і $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$, є формування концентраційних неоднорідностей і зменшення концентрації вільного об'єму. Нанокристалізація та часткова заміна Gd на Y приводить до формування на першій стадії кристалізації нанокристалів Al із середніми розмірами 14–19 нм і об'ємною густиною $(1–3,6)\cdot10^{23}$ м$^{-3}$, що підвищує мікротвердість від 3,15–3,47 ГПа до 4,14–5,22 ГПа. Тож можна зробити висновок, що зміни як термічної стабільності так і мікротвердості аморфних АМС зумовлені відмінностями електронної будови атомів перехідних і рідкісноземельних легуючих елементів, а також особливостями мікроструктури АМС [241, 242].

Підсумовуючи, слід зазначити, що основним практичним завданням усіх описаних досліджень є розробка високоміцних сплавів з малою питомою вагою для подальшого використання як конструкційних матеріалів. У створенні матеріалів саме з таким комплексом функціональних властивостей зацікавлені насамперед аерокосмічний комплекс і автомобілебудування, тому більшість досліджень в області механічних властивостей АМС присвячені системам саме на основі Fe та Al.

1.7 Корозійна тривкість складно-легованих АМС

Аморфні сплави виявляють надзвичайно високу корозійну тривкість навіть в таких агресивних середовищах, де більшість звичайних кристалічних металевих матеріалів зазнають інтенсивної корозії. Причиною є, насамперед, їх висока хімічна реактивність та відсутність кристалічних дефектів, що сприяє утворенню рівномірних захисних поверхневих плівок, збагачених пасивуючими елементами [243–253]. АМС системи, що містять хром і фосфор виявляють високу корозійну стійкість навіть у концентрованих розчинах хлоридної кислоти. На початковій стадії пасивації відбувається розчинення активних елементів,

через що утворювані поверхневі пасивуючі шари збагачуються фосфором та хромом [243–247].

Проте відразу треба зазначити, що ріст анодних оксидних плівок на поверхні АМС є дуже складним процесом і включає локалізацію та взаємодію процесів, які відбуваються на мікроскопічно негомогенній поверхні сплаву. Легуючі елементи, уведені для покращення механічної міцності і корозійної стійкості, такої як анодування, не розподілені рівномірно по усій основі матриці, а присутні у вигляді зон, виділень чи інтерметалічних сполук різних форм, розмірів і складів.

Корозійну тривкість в основному досліджують електрохімічними методами [243–256], зокрема, методом фіксування потенціалу при розімкнутому колі [257], вольтамперометрією та електрохімічною імпедансною спектроскопією (ЕІС) [258–261] тощо. Для аналізу поверхневих змін після корозії АМС-електродів застосовують методи оптичної та електронної мікроскопії [252–255], хімічного складу пасиваційних шарів – Х-променеву фотоелектронну спектроскопію [243, 255], методи EDX та EXAFS.

У статтях наведено результати досліджень корозійної тривкості основних груп сплавів на основі Fe [243–255], Co [262], Ni [256, 263], Zr [264, 265], Cu [266, 267], Al [258–261, 268–273] та Mg [274, 275], легованих як перехідними, так і рідкісноземельними металами. Вибір корозійного середовища у цих дослідженнях визначався експлуатаційним призначенням відповідних АМС [249–251, 276], як то магнітом'які [276–278] та механічно витривалі матеріали [279], каталізатори деградації азобарвників та інших органічних забруднюючих речовин [280], екологічно чисті матеріали для очищення стічних вод [281, 282], біполярні пластини полімерних паливних елементів [250], електродні матеріали [283–285] тощо. Тому аморфні сплави та їхні наноструктуровані аналоги тестують на корозійну тривкість у агресивних середовищах з широким діапазоном pH [254, 271, 286], зокрема, у водних розчинах NaCl [258, 259, 287], $NaNO_3$ [272], H_2SO_4 [288], NaCl+HCl [289], NaOH [258, 269] тощо.

У нейтральних, слабокисних або слаболужних водних середовищах за

нормальних температур помітна корозія простежується тільки за наявності розчиненого кисню. Її швидкість через деякий час знижується унаслідок утворення плівки гідроксидів і/або змішаних гідроксооксидів, яка діє як бар'єр для дифузії кисню. Якщо для металу характерне швидке утворення стабільної пасивуючої плівки, то корозійна тривкість залежатиме від щільності та без дефектності захисної плівки. Відповідно гомогенна та метастабільна структура аморфних сплавів сприяє швидшому формуванню суцільної захисної плівки, що й зумовлює їх високу корозійну стійкість в агресивних середовищах. Основні фактори, які впливають на корозійну тривкість АМС, які мають на сьогодні найбільше практичне значення, а саме на основі Fe та Al, будуть детальніше розглянуті нижче.

1.7.1 Корозійні властивості АМС на основі заліза

Легування неметалевими компонентами. На корозійну тривкість АМС на основі перехідних металів (Co, Fe, Ni) значний вплив має легування аморфізуючими додатками. Як уже зазначалось, реакційна здатність незахищених плівкою сплавів типу метал–металоїд значно вища, ніж кристалічних металів. Отже, усі необхідні для підвищення корозійної тривкості фактори зосереджені саме у пасивуючій плівці. Автори [290] з'ясували, що корозійна стійкість аморфних Fe–Cr сплавів в 0,1 н. H_2SO_4 збільшується у ряду сплавів, легованих силіцієм, бором, вуглецем і фосфором (рис. 1.32), тоді як у 3 % водному розчині NaCl - в ряду сплавів, що містять бор, силіцій або вуглець і фосфор. При заміні бору на фосфор швидкість корозії аморфних Fe–Cr сплавів зменшується на два-три порядки. Відповідно, фосфор є найбільш ефективною металоїдною добавкою для поліпшення корозійної стійкості аморфних сплавів системи Fe–Cr.

АМС з низькою швидкістю корозії зазвичай мають високий потенціал корозії та низьку густину анодного струму. Підвищення корозійного потенціалу відбувається за прискорення катодної реакції, тоді як швидкість анодних реакцій залишається незмінною. Насправді прискорення катодної реакції полегшує спонтанну пасивацію, як це можна побачити у деяких аморфних сплавах, що

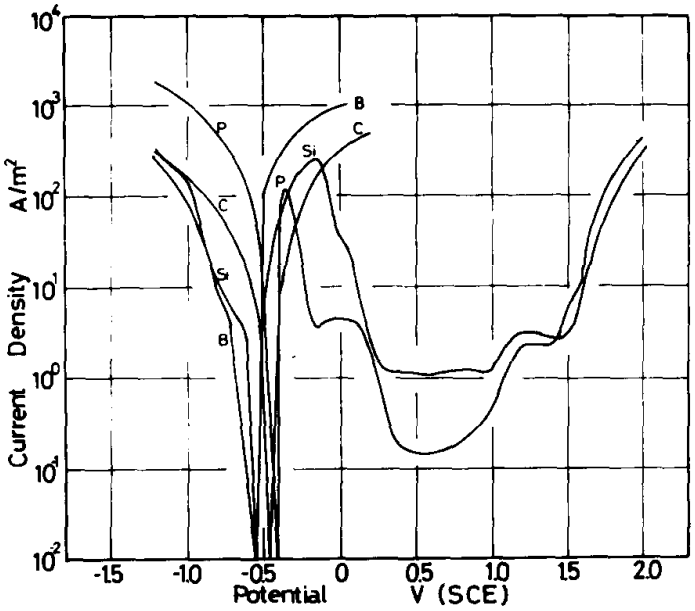


Рисунок 1.32 - Поляризаційні криві аморфних сплавів Fe-5Cr-20B та Fe-5Cr-13B-7X (X=C, Si, P) в 0,1 н. H_2SO_4 [290]

містять фосфор. Однак, корозійні потенціали багатьох аморфних сплавів із низькою швидкістю корозії та високою густиною катодного струму знаходяться в активному стані. Відповідно, підвищення корозійного потенціалу сплавів з низькою швидкістю корозії є результатом придушення анодної реакції. Це одна із загальних характеристик сплавів, що містять фосфор.

Ще одним важливим легуючим неметалевим елементом є кремній. Виявлено, що додатки Si можуть підвищувати корозійну стійкість магнітом'яких сплавів Fe–C–Si–B–P–Cr–Al та нанокристалічних Fe–Cu–Nb–Si–B [244]. Подібний результат виявлено також у системі Fe–Cu–Nb–Si–B, де зростання вмісту Si з 2,5 до 16,5 ат.% [244–255, 291–295] збільшило стійкість до корозії як для аморфних, так і нанокристалічних сплавів. Ефект пов'язаний з утворенням пасивуючих плівок SiO_2

$$Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (1.29)$$

за рахунок дифузії Si до поверхні сплаву, що відбувається під час наноструктурування. Наявність Ni у складі сплаву може сприяти утворенню пасивної плівки SiO_2, тим самим збільшуючи захисну здатність плівки. Крім утворення пасивних плівок SiO_2, додавання Si в аморфні сплави Fe–Cr також може впли-

вати на склад і суцільність пасивних плівок оксиду хрому. Автори [278] стверджують, що процес пасивації відбувається легше при збільшенні концентрації силіцію у поверхневих шарах аморфних стрічок. Добавка Si індукує зміну електронної структури атомів домішок і призводить до зміни розподілу заряду на поверхні [244, 291, 292].

Легування металевими компонентами. Згідно з правилом Таммана, різке підвищення стійкості заліза до корозії спостерігається при уведенні легуючої добавки у кількості 1/8 атомної частки, тобто коли один атом легуючої добавки приходиться на вісім атомів заліза. Вважається, що за такого співвідношення відбувається впорядковане розташування атомів в кристалічній ґратці твердого розчину, що й ускладнює корозію [245]. Чим благородніший легуючий елемент, тим вища корозійна стійкість аморфного сплаву. Оскільки аморфні сплави є хімічно однорідним однофазним твердим розчином, додавання благородних елементів не утворює катодних включень, а просто знижує анодну активність. Відповідно, додавання благородніших елементів призводить не до спонтанної пасивації за рахунок збільшення катодної активності, а до зменшення струмів корозії як в активній, так і в пасивній областях. Наприклад, стійкість до корозії аморфних сплавів Fe–Co–13P–7C і Fe–Ni–13P–7C стає майже такою ж, як у аморфних сплавах Co–13P–7–C і Ni–13P–7C, відповідно, коли відношення кількості кобальту або нікелю до заліза досягає значення 1/8 або 2/8 [245]. Закономірно, що додавання Mn до аморфного сплаву Fe–13P–7C є згубним, оскільки манган активніший за залізо, а тому має низьку здатність до пасивації.

Загалом всі легуючі добавки металевої природи за ефективністю та насамперед, механізмом їх впливу на зростання корозійної тривкості АМС на основі заліза, можна умовно розділити на чотири групи. Зокрема, часто корозійну тривкість аморфних сплавів підвищують легуванням хромом [247]. Так, порівняння корозійної тривкості сплавів $Fe_{67}B_{24}Mo_3Gd_{1.0}Cr_5$, $Fe_{62}B_{24.5}Mo_3Gd_{0.5}Cr_{10}$, $Fe_{62}B_{24}Mo_3Gd_{1.0}Cr_{10}$, $Fe_{52}B_{24}Mo_3Gd_{1.0}Cr_{20}$ та $Fe_{72}B_{25}Mo_3$ показало, що корозійна тривкість їх стрічок може бути помітно покращена легуванням хромом [295]. Зі

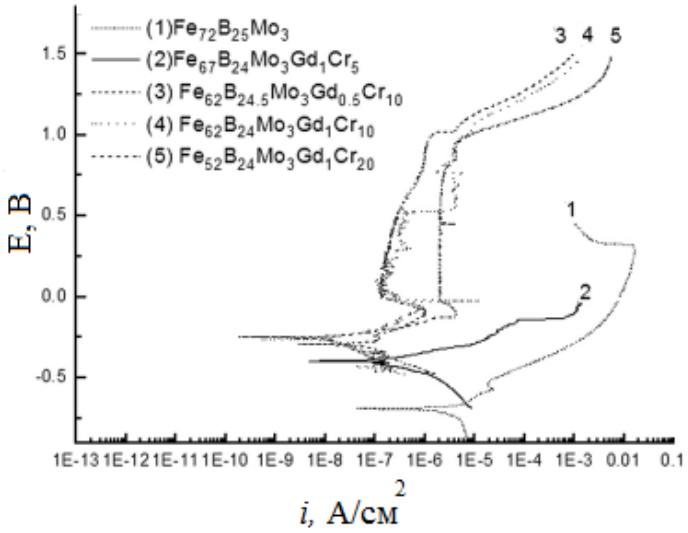


Рисунок 1.33 – Вплив легування хромом на поляризаційні криві АМС $Fe_{72}B_{25}Mo_3$ у 3,5 % розчині NaCl за даними [295]

збільшенням вмісту Cr до 20 ат.% густина струму корозії даних АМС суттєво зменшується (рис. 1.33). Хром зумовлює самопасивацію АМС навіть у дуже агресивних середовищах і входить до *першої групи легуючих додатків*. Пасивуючі плівки на таких сплавах складаються, головно, із гідратованого хром (III) гідроксиду $CrO_x(OH)_{3-2x}\cdot nH_2O$. АМС типу метал–металоїд мають високу здатність концентрувати корисні йони хрому у пасивуючій плівці і, відповідно, самопасивуватись [245, 247, 250, 252, 253]. Цей шар прискорює катодну реакцію і пригнічує анодне розчинення, сприяючи тим самим спонтанній пасивації сплавів. Саме поверхневі плівки, сильно збагачені катіонами хрому, відповідають за високу стабільність пасивного стану. У [263] показано, що подібним чином додавання молібдену та танталу до сплавів Ni–Cr–P–B підвищує їхню скло утворюючу здатність, приводить до спонтанної пасивації та зумовлює високу корозійну стійкість АМС навіть у 6 М водному розчині HCl. Отже, метастабільна природа аморфних сплавів дозволяє їм підвищувати хімічну реакційну здатність, що посилює збагачення окисненого елемента Cr у плівці та прискорює утворення рівномірної стійкої до корозії пасивної плівки. Завдяки швидкому утворенню однорідної пасивної плівки менша кількість Cr дозволяє аморфним сплавам досягти високої стійкості до корозії порівняно навіть з нержавіючою сталлю.

Другу групу складають метали-допанти, які є активнішими за основний метал сплаву [253, 293, 294]. Для аморфних сплавів на основі заліза такими є V, Nb, Mo, W та інші. Унаслідок високої швидкості розчинення цих металів із сплаву вони утворюють у приелектродному шарі дифузійний бар'єр з продуктів корозії, який сприяє утворенню під ними пасивуючої плівки з гідратованих оксидів заліза. У випадку Mo та W дифузійним бар'єром є сполуки молібдатів та вольфраматів. Наприклад, як свідчать результати оптичної мікроскопії поверхонь сплаву $[(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$, після вольтамперометричних досліджень у кислих середовищах (pH = 1,0) наявність ніобію пришвидшує корозію як зовнішньої так і контактної поверхонь сплаву на початкових етапах, проте надалі процес різко гальмується [253].

Третя група додатків – стабільніші від заліза металічні компоненти: Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt і т.д. Їхній позитивний вплив на корозійну тривкість АМС зводиться до їх концентрування на поверхні зразка внаслідок селективного розчинення заліза з цих сплавів [296–298]. Потенціал корозії зміщується у додатню сторону. Додатково відмітимо, що аморфні сплави метал-металоїд, які не містять, крім основного металу, інших металічних компонентів, зазвичай володіють вищою швидкістю корозії порівняно з чистим кристалічним металом, що використовується у цих аморфних сплавах як матриця. Легування аморфного сплаву типу «метал-металоїд» другим металічним елементом знижує їхню швидкість корозії [297].

Із урахуванням того, що атоми металів різного розміру у композиції також сприяють стабілізації аморфного стану і водночас помітно підвищують їхні магнітні, антикорозійні та каталітичні властивості, аморфні сплави на основі перехідних металів легують рідкісноземельними металами. Тож *четверту групу допантів* складають рідкісноземельні метали (РЗМ), які відповідно до діаграми Пурбе [298], належать до найбільш електрохімічно активних і характеризуються стандартними електродними потенціалами для систем РЗМ/$РЗМ^{3+}$ на рівні від –2,6 до –2,0 В. Тому анодне розчинення металевого РЗМ відбувається з утворенням іонів $РЗМ^{3+}$, що може супроводжуватися утворенням

$РЗМ(OH)_3$. У кислому або нейтральному розчині, такому як фізіологічне середовище, корозія РЗМ майже спонтанна і при цьому розчинення металів не супроводжується утворенням пасивуючої плівки на поверхні металу. В принципі, $РЗМ(OH)_3$ і, відповідно, захисні поверхневі шари можуть постійно існувати лише у лужному розчині при pH > 9. Характер поверхневої плівки залежить від електронної конфігурації металів та типу оксиду [299, 300]. Найбільш хімічно стійкими порівняно з рештою РЗМ є оксиди Y(III). Оксидна плівка Nd є найменш стійкою. Стійкість оксидів Gd та Dy займає проміжне значення, проте їхні поверхневі оксидні шари легко руйнуються у водному розчині. Підвищений вміст кисню у поверхневій плівці призводить до окиснення Ce^{3+} до Ce^{4+}, що шкодить корозійній стійкості сплаву [301].

Нанокристалізація АМС. Загальновідомо, що АМС мають більшу стійкість до корозії, ніж кристалічні аналоги з подібним елементним складом, оскільки вони не мають меж зерна чи кристалічних дефектів, які могли б виступати як місця ініціювання корозії. Проте, найкращі магнітом'які властивості, такі як намагніченість насичення та магнітна проникність, виявляються не в аморфному, а в нанокристалічному стані цих сплавів. Нанокристалічні сплави на основі Fe часто піддаються впливу вологої промислової або морської атмосфери, що містить іони хлору. У таких середовищах стійкість до корозії нанокристалічних феромагнітних матеріалів, як правило, залежить від їх мікроструктури та фазових композицій [287–289, 293]. Підвищені температури у поєднанні з атмосферною корозією можуть викликати структурні перетворення поверхні сплаву, що призводить до погіршення фізичних властивостей АМС і в кінцевому результаті - до раптової несправності приладів чи механізмів.

Частково кристалізовані аморфні сплави системи Fe–Si–B показують однорідну та стабільну нанокристалічну структуру шляхом додавання невеликих кількостей Cu та Nb. Основним продуктом кристалізації, вбудованим в аморфну матрицю, є ГЦК фаза Fe(Si) з розміром зерен ~10 нм [195, 197]. Поява нанокристалічної фази Fe(Si) вносить неоднорідність у сплав, що змінює його корозійну стійкість, ілюстрацією чого може слугувати сплав $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{15.5}B_7$.

Відпал цього АМС при температурах від 480 до 600°С приводить до утворення нанокристалів Fe_3Si та $FeCu_4$ та підвищує стійкість сплаву до корозії [287]. Анодне розчинення Fe з нанокристалічної фази згаданого сплаву призводить до утворення силікатів з домішками α-FeOOH. При подальшому збільшенні потенціалу утворюється композитний захисний шар, що складався з Fe_3O_4 і SiO_2. Автори [302] дослідили корозійну поведінку АМС $Fe_{87-x}B_{13}Nb_x$ (x = 0, 7, 10 та 13) до та після відпалу. Показано, що унаслідок відпалу в аморфній матриці АМС утворилися сітчасті структурні одиниці $(Fe,Nb)_{23}B_6$, які помітно підвищили стійкість до корозії аморфних зразків з вмістом Nb > 7 ат.%. Повна кристалізація АМС $Fe_{84}Nb_7B_9$, $Fe_{84}Zr_7B_9$ і $Fe_{83}Zr_{3.5}Nb_{3.5}B_9Cu_1$ [248] знижує їхню корозійну тривкість. Загалом, виникнення широкого пасиваційного плато на потенціодинамічних поляризаційних кривих вказує на перетворення поверхневих шарів від пористих до суцільних, що запобігає корозії АМС.

Морфологія поверхні, яка визначається методом синтезу АМС, безпосередньо впливає на їхні корозійні властивості [252–254, 260]. Як засвідчили результати оптичної мікроскопії поверхонь вихідного сплаву $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ до та після поляризації у розчині з pH = 5,5, на поверхні стрічки, якій притаманна деяка шорсткість за рахунок обертання мідного барабану, не спостерігається значних пошкоджень після поляризації АМС, що свідчить про її відмінну стійкість до корозії [252]. Однак, на поверхні покриттів того ж складу, отриманих методом осадження, виявляються серйозні пошкодження від корозії, ймовірно пов’язані з відсутністю пасивуючої плівки.

Іншим прикладом можуть слугувати результати досліджень аморфних стрічок $Fe_{84}Mo_2B_8Si_2P_4$ [278]. Морфологію поверхні вихідних та відпалених при T = 593 K зразків було оцінено методом атомно-силової мікроскопії. Значення параметрів середньої шорсткості до і після відпалу становило ~0,04 та ~0,02 мкм, відповідно, тобто відпалений сплав має більш гладку поверхню, порівняно з вихідним. Такий результат є наслідком скорочення середньої міжатомної відстані аморфної структури. Оскільки стійкість до корозії суттєво залежить від якості поверхні матеріалу, то можна зробити висновок, що збільшення стійкості

до корозії обумовлена покращенням гладкості/однорідності поверхні та її композиційної однорідності. Захисні властивості плівок покращуються зі зменшенням зерен, що утворюються у процесі термічної обробки АМС як на поверхні, так і в аморфній матриці сплавів [260, 273].

1.7.2 Корозійна тривкість алюмінієвих аморфних сплавів

Корозійні властивості АМС на основі алюмінію суттєво відрізняються від характеристик інших сплавів, зокрема розглянутих вище залізних, що зумовлено декількома причинами. Насамперед електрохімічна активність алюмінію (E_0 = –1,662 В [303]) є набагато вищою порівняно з іншими компонентами АМС (за виключенням хіба-що рідкісноземельних металів). З іншого боку захисний оксидний шар на поверхні алюмінію є більш щільний, зокрема в кислому середовищі. Амфотерність алюмінію та його оксиду/гідроксиду зумовлює повну непридатність цього металу як конструкційного матеріалу для використання в лужному середовищі. І, нарешті, наявність фактично будь-яких домішок в Al призводить до виникнення короткозамкнутих локальних ланцюгів, тобто електрохімічного розчинення металу. Тому на практиці, корозійна поведінка алюмінію та його сплавів визначається головно станом та складом його захисної оксидної плівки, якою він майже завжди покритий в корозійному середовищі.

Електронна природа оксидної плівки на поверхні Al та його сплавів є об’єктом численних досліджень [304–306]. Процес розчинення металу супроводжується переходом катіонів Al^{3+} в розчин, що полегшує гідратацію оксидної плівки і утворення гідроксидів та оксогідроксидів алюмінію [305]. Утворення плівки на чистому алюмінії зануреному у воду з $T<60^0C$, розвивається у три стадії: 1) утворення аморфного гідроксиду; 2) перетворення $Al(OH)_3$ в орторомбічний γ-AlO·OH; 3) формування шару $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Тому, зрештою, плівка складатиметься з трьох шарів, проте захисні властивості головно визначає зовнішній шар гідратованого алюміній оксиду, а випадки поганої корозійної стійкості АМС на основі Al часто пов’язані з ступенем його гідратації, пористістю та типом провідності. Зокрема, відомо, що оксиди Al на поверхні АМС, які

формуються на повітрі та розчинах NaCl, є напівпровідниками *p*-типу [307], а утворені в розчині Na_2SO_4 – *n*-типу [308]. Тобто аніони приймають безпосередню участь у формуванні поверхневих шарів, змінюючи при цьому тип провідності поверхневого оксиду. Анодні оксидні плівки, утворені в розчині NaCl, є пористими та мікрокристалічними, при цьому іони Cl^- приймають участь у формуванні анодних покрить шляхом заміщення вакантних місць кисню в кристалічній гратці Al_xO_y або включення в пустоти кристалічної ґратки (*p*-тип). Напівпровідникова природа оксидних покриттів може бути визначена на основі рівняння Мотт-Шотки [308–311]:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{e\varepsilon\varepsilon_o N}\left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e}\right), \qquad (1.30)$$

де C_{sc} – ємність області просторового заряду, яку можна визначити методом ЕІС; ε – діелектрична стала напівпровідника; ε_0 – діелектрична проникливість середовища; N – концентрація донорів (для напівпровідників *n*-типу) або акцепторів електронів (для напівпровідників *p*-типу); E – прикладений потенціал; $E_{пз}$ – потенціал плоскої зони. Воно дозволяє на основі експериментальних даних розрахувати потенціал плоскої зони ($E_{пз}$) і кількість носіїв заряду (N_D) в 1 $см^3$ напівпровідника [4].

Розглянемо роль хлорид-іонів у корозії Al детальніше. Наявність Cl^--іонів прискорює вихід металу в розчин [310]. При цьому іони Cl^- проникають в оксидну плівку через пори або дефекти набагато легше, ніж інші іони (наприклад SO_4^{2-}). Також, існує припущення, що вони можуть диспергувати оксидну плівку до колоїдного рівня дисперсності, тим самим збільшуючи її проникність [307]. Відомо, що першим етапом пітингоутворення є адсорбція хлорид-аніонів на вкритій оксидом поверхні. Коли іон взаємодіє з іонною поверхнею, такою як оксид, сили притягання складаються з: 1) кулонівських сил; 2) індукції адсорбенту сусіднім іоном; 3) електростатичної поляризації іону; 4) неполярних сил Ван дер Ваальса. З них найбільший вклад спричиняють перші дві взаємодії іонної природи. В нейтральних розчинах оксидна плівка на алюмінії за рахунок гідратації

$$\mathrm{Al}(\textit{оксид})\mathrm{OH} + \mathrm{H}^+ \Leftrightarrow \mathrm{Al}(\textit{оксид})\mathrm{OH}_2^+ \qquad (1.31, \textit{а})$$

матиме позитивний поверхневий заряд, що полегшує адсорбцію хлорид-іонів:

$$\mathrm{Al}(\textit{оксид})\mathrm{OH}_2^+ + n\mathrm{Cl}^- \Leftrightarrow \mathrm{Al}(\textit{оксид})\mathrm{OH}_2^+\mathrm{Cl}_n^{-n}. \qquad (1.31, \textit{б})$$

Коли оксидна поверхня заряджена негативно, то стосовно іонів Cl^- переважають кулонівські сили відштовхування, тому адсорбція є значно меншою, але може відбуватися завдяки силам Ван дер Ваальса.

Другим етапом пітингоутворення є проникнення іонів хлору всередину оксидної плівки на алюмінії, точний механізм якого не відомий. Запропоновано, що відповідний ефект

$$\mathrm{Al}(\textit{оксид})\mathrm{OH}_2^+\mathrm{Cl}_n^{-n} + n\mathrm{V}_\mathrm{O}^{\bullet\bullet} \Leftrightarrow \mathrm{Al}\left[n\left(\mathrm{Cl}_\mathrm{O}^{\bullet}\right)(\text{оксид})\right]\mathrm{OH}_2^+ \qquad (1.31, \textit{в})$$

є результатом перенесення Cl^--іонів крізь оксидну плівку через кисневі вакансії, або ж через водні канали. Іншими альтернативами можуть бути локальне розчинення плівки, також проникнення в оксид крізь тріщини і дефекти у плівці [311]. Однак, в останньому випадку протяжність цих дефектів не може доходити аж до основи металу, оскільки тоді алюміній мав би далі окиснюватися, безпосередньо реагуючи з молекулами води в електроліті. Вивчення взаємодії алюмінію з парами води показало, що відкрита поверхня алюмінію є гідроксильована, а ізоелектричній точці вкритої оксидом поверхні відповідає значення pH 9.5. Саме тому, оксидна поверхня алюмінію в нейтральних розчинах заряджена позитивно.

Подальше розчинення Al, яке відбувається під оксидною плівкою на межі метал/оксид, можна описати такими рівняннями:

$$\mathrm{Al}\left[n\left(\mathrm{Cl}_\mathrm{O}^{\bullet}\right)(\textit{оксид})\right]\mathrm{OH}_2^+ \Leftrightarrow \mathrm{Al}^+\left[n\left(\mathrm{Cl}_\mathrm{O}^{\bullet}\right)(\textit{оксид})\right]\mathrm{OH}_2^+ + \mathrm{e}^-; \qquad (1.31, \textit{г})$$

$$\mathrm{Al}^+\left[n\left(\mathrm{Cl}_\mathrm{O}^{\bullet}\right)(\textit{оксид})\right]\mathrm{OH}_2^+ \Leftrightarrow \mathrm{Al}^{++}\left[n\left(\mathrm{Cl}_\mathrm{O}^{\bullet}\right)(\textit{оксид})\right]\mathrm{OH}_2^+ + \mathrm{e}^-; \qquad (1.31, \textit{д})$$

$$\mathrm{Al}^{++}\left[n\left(\mathrm{Cl}_\mathrm{O}^{\bullet}\right)(\textit{оксид})\right]\mathrm{OH}_2^+ \Leftrightarrow \mathrm{Al}^{+++}\left[m\left(\mathrm{Cl}_\mathrm{O}^{\bullet}\right)(\textit{оксид})\right]\mathrm{OH}_2^+ + (n-m)\mathrm{Cl}^- + \mathrm{e}^-. \qquad (1.31, \textit{е})$$

Тут (рівняння (1.31) у записі Al(*оксид*)OH, Al відповідає атому металічного алюмінієвого субстрату, який розміщений безпосередньо під оксидною плів-

кою; (*оксид*) означає оксидну плівку, що вкриває алюмінієвий субстрат, який піддається локальному розчиненню (пітингоутворенню); ОН – це зовнішній шар поверхневих гідроксильних груп. Додатково: $V_{O}^{\bullet\bullet}$ – кисневі вакансії в плівці; $Cl_{O}^{\bullet}$ – хлорид-аніон, який зайняв місце кисню в структурі; Al(*оксид*)OH_2^+ – оксидна плівка на алюмінії, крізь яку відбувається перенесення іонів хлору; Al($n Cl_{O}^{\bullet}$)(*оксид*)OH_2^+ – алюміній з нульовою валентністю, який існує до пітингоутворення, вкритий оксидною плівкою, яка містить іони Cl^-; $Al^+[(nCl_{O}^{\bullet})(оксид)]OH_2^+$, $Al^{++}[(nCl_{O}^{\bullet})(оксид)]OH_2^+$, $Al^{+++}[(mCl_{O}^{\bullet})(оксид)]OH_2^+$ – відповідно одно-, дво- і тривалентні іони алюмінію на поверхні розділу метал/оксид, тобто в місцях ініціювання пітингоутворення [311].

Вплив концентрації натрій хлориду на корозію є нелінійним. Із збільшенням концентрації солі швидкість корозії спочатку зростає і, переходячи через максимум (при 3% вмісті NaCl), знижується, а у насиченому розчині натрій хлориду стає навіть нижчою ніж в дистильованій воді. У всьому діапазоні концентрацій NaCl швидкість корозії лімітується кисневою деполяризацією. При підвищенні концентрації натрій хлориду розчинність кисню у воді поступово зменшується, що й призводить до зниження швидкості корозії за високих концентрацій NaCl.

Головним чинником, яким можна регулювати корозійну тривкість АМС на основі алюмінію є тривалість та температура відпалу. При цьому т. зв. релаксаційний (за температур нижчих від температури склування або початку нанокристалізації) відпал в більшості випадків покращує антикорозійні властивості зразків, тоді як їх повна кристалізація сприяє зворотному ефекту. Прикладом можуть слугувати результати праці [260], авторами якої показано, що структурний релаксаційний відпал значно підвищує корозійну стійкість сплавів Al–Ni–Y в 0,6 М розчині NaCl внаслідок зменшення вільного об’єму зразків, що сприяє утворенню високозахисної пасивної плівки. Це відображається на електрохімічних параметрах корозії. Зокрема для зразка, відпаленого протягом 5 хвилин при 150 °С, значення густини струмів пасивації (i_{nac}) зменшується до 1,87–0,12 мкА/см^2, а значення потенціалів пітингоутворення (E_{nim}) зміщуються

в область –89…+10 мВ (SCE), що вказує на кращу корозійну стійкість. Така висока корозійна тривкість спостерігалася для зразка, що містив нанокристали розміром 10–15 нм та характеризувався однорідним складом матриці довкола нанокристалів, а також низькою об'ємною часткою нанокристалів α-Al. Збільшення температури відпалу зразків до 400 °C призводить до значного погіршення корозійної тривкості через утворення декількох кристалічних фаз з розміром нанокристалів 20–25 нм. Саме неоднорідності складу та утвореної структури, а також збільшення об'ємної частки нанокристалу α-Al, стали причинами погіршення якості пасивуючої плівки. Для порівняння, потенціали корозії $E_{кор}$ чистого Al, а також аморфного і відпаленого (з розмірами нанокристалів 10–15 та 20–25 нм) сплаву $Al_{86}Ni_9Y_5$ у 0,6 М (3%) розчині NaCl становлять приблизно –1,2; –0,54; –0,494 та –0,630 В (SCE), відповідно.

Сплави $Al_{86}Ni_{10}Y_4$ та $Al_{83}Ni_{13}Y_4$ також демонстрували кращу пасивність та вищу поляризаційну стійкість після відпалу (150 °C протягом 5 хв [270]) порівняно з відповідними їм сплавами в кристалічному стані, проте структурної релаксації після відпалу цих зразків методами XRD на основі синхротронного випромінювання або ЯМР виявлено не було.

В статті [301] повідомляли про збільшення опору поляризації сплавів Al–Co–Ce після відпалу нижче їх температури кристалізації і пояснювали це структурною релаксацією, що підтвердили результати X-променеграфії та EXAFS. Проте в даному випадку відпал проводили при 274 та 296 °C (температура первинної кристалізації – 308 °C), що набагато вище, ніж температура відпалу у роботі [270]. Це означає, що ряд різних механізмів, які змінюють корозійну стійкість після відпалу нижче T_{x1}, можуть діяти одночасно.

Загалом релаксаційний відпал передбачає зменшення довжини зв'язку, збільшення координаційного числа та зменшення вільного об'єму зразків. Проте, поки-що незрозуміло, як саме довжина зв'язку або координаційне число впливає на активне розчинення АМС або полегшує його пасивування. Зокрема, автори праці [258] зміну корозійної стійкості АМС $Al_{90}Fe_xCe_{10-x}$ (x = 5, 7) в результаті відпалу пояснюють зміною відстаней між атомами Al–Fe (короткі

зв’язки) та Al–Al (аномально довгі). Сильна взаємодія між Al і Fe змінює структуру цього АМС, що призводить до хімічного та топологічного впорядкування. З’ясовано, що атоми Fe та Ce були розподілені між собою з дуже високим ступенем ближнього порядку (70–80% від максимального порядку), тоді як атоми Ce були розподілені випадковим чином.

Подібні результати одержані щодо корозії АМС $Al_{87}Co_7Ce_6$ в аморфному, релаксованому та частково кристалізованому станах 10^{-3} М у розчині NaOH та 0,6 М NaCl. Показано, що релаксовані зразки характеризуються меншою довжиною зв’язку між атомами Co і Ce, а також їх першою координаційною сферою з атомів Al. Термічна обробка при 308 та 450 °C сприяла утворенню двох типів інтерметалічних сполук, а також кристалів ГЦК-Al без додатків Co чи Ce. Аморфний сплав демонстрував відмінну однорідну та локалізовану корозійну стійкість порівняно з чистим кристалічним Al, зокрема досліджувані зразки пасивувалися в 10^{-3} М розчині NaOH, де кристалічний Al активно розчиняється. Зростання корозійної тривкості відпалених зразків $Al_{87}Co_7Ce_6$ пояснюється збільшенням вмісту Ce та Co у твердому розчині (аморфній матриці), оскільки ці елементи утворюють оксидні та гідроксидні плівки, які термодинамічно стабільні за високих значень pH. Потенціали пітингоутворення аморфного та аморфно-релаксованого Al–Co–Ce були вищими, ніж для чистого $Al_{кр}$. Це можна інтерпретувати як вплив Co на структуру твердого розчину, яка характеризується меншою довжиною зв’язків у кластерах Al–Co та посиленою асоціаціацією Al з Co, а також зменшенням вільного об’єму та зникненням дефектів типу вакансійного кластера.

Проте, часто відпал покращує корозійну стійкість АМС не за рахунок зміни структури самого сплаву, а в першу чергу внаслідок зміни у складі поверхневої захисної оксидної плівки. За таких умов на перший план виходить природа легуючих елементів, серед яких відмітимо ітрій, нікель та церій. Так у праці [261] описано корозійні властивості у 3,5% розчині NaCl зразків сплаву $Al_{84}Ni_9Y_7$ після різних умов відпалу. За результатами досліджень в складі поверхневого шару було ідентифіковано сполуки Al_2O_3, NiO, Y_2O_3 та $Al(OH)_3$. Детальніше

склад захисного шару дослідили автори праці [270], які у своїй роботі вико ристали метод XPS. Якщо після термообробки сплаву $Al_{86}Ni_{10}Y_4$ в спектрі XPS релаксованого зразка спостерігалися сигнали O 1*s*, Al 2*p*, Ni $2p^{3/2}$ та Y $3d^{5/2}$, то у спектрі зразка відпаленого при 400 °C рефлекси Ni $2p^{3/2}$ не були виявлені. Це означає значне збагачення поверхні Y після відпалу. Добре відомо, що ітрій є промотором пасивності, а Y_2O_3 має високу термодинамічну стабільність у водних середовищах [303]. Згідно з діаграмою Пурбе [298, 303], ітрій утворює стійку пасивну плівку в діапазоні pH=6,5–16,0, тобто, як і очікувалося, відпалений зразок за рахунок збільшення вмісту Y у поверхневому шарі утворює у випробувальному розчині стабільну оксидно-гідроксидну плівку, pH якої під час експериментів коливається від 6,5 до 7,3. Водночас у розчині після корозії кристалізованого АМС виявлено підвищену концентрацію іонів Ni, незважаючи на те, що Ni благородніший за Al та Y. Це пояснюється нижчою здатністю Ni утворювати оксид або гідроксид у присутності іонів Cl^- в порівняно з Al та Y. Крім того, порівняння діаграм Пурбе для Al, Ni та Y підтверджує, що в той час як Al та Y утворюють стійку пасивну плівку, Ni існує в іонному стані. Тобто Ni працює як сповільнювач/блокатор розчинення Al та збільшує корозійну стійкість сплавів Al–Ni–Y [270]. Отже, присутність Ni і Y у твердому розчині покращує параметри корозії, такі як $i_{пас}$, $E_{піт}$ та $E_{кор}$, порівняно з чистим полікристалічним Al.

Цілком протилежні результати були отримані для АМС на основі Al у яких як легуючу добавку було введено церій. Так у праці [259] досліджено поверхню АМС $Al_{85}Ni_9Ce_6$, після 48 годинного занурення у 3,5 % водний розчин NaCl. Виявлено, що поверхневими продуктами корозії в основному є Al_2O_3 та $Al(OH)_3$, а також у складі поверхневої оксидної плівки виявлено оксиди нікелю і Ce_2O_3. Проте, корозія сплаву продовжувалася і протягом наступних 48 год, внаслідок чого склад поверхневого шару продуктів корозії збагатився киснем, а також церієм CeO_2. При цьому результати ЕІС засвідчили втрату захисної здатності пасивуючої плівки. Такі результати можна пояснити тим, що за рахунок утворення CeO_2 поверхневий оксидний шар стає менш щільним, що пришвид-

шує дифузію кисню до поверхні АМС і його подальшу корозію. Отже, введення Ce у склад АМС на основі Al суттєво погіршує їх корозійну тривкість на відміну від сплавів легованих Y.

1.8 Каталітичні властивості АМС у реакціях виділення водню

Аморфні і нанокристалічні металеві сплави є перспективними електродними матеріалами для реакцій виділення водню (РВВ) з лужних водних розчинів, оскільки вони володіють підвищеною стійкістю до корозії і достатньо доброю каталітичною активністю [303]. Основні стадії процесу РВВ у випадку лужного середовища мають такий вигляд [312–326]:

1) електровідновлення молекул води з утворенням атомарного водню (реакція Фольмера):

$$M + H_2O + e^- = MH_{адс} + OH^-, \quad (1.33)$$

де M – електродний матеріал; $MH_{адс}$ – атомарний водень, адсорбований на активному місці поверхні електроду;

2) електровідновлення молекул води на водень-адсорбційних ділянках з виділенням молекулярного водню (реакція Гейровського або електрохімічна десорбція водню):

$$MH_{адс} + H_2O + e^- = M + H_2\uparrow + OH^-; \quad (1.34)$$

3) хімічна десорбція водню (реакція Тафеля):

$$2MH_{адс} = 2M + H_2\uparrow , \quad (1.35)$$

Ці ж процес для кислого середовища мають вигляд:

$$M + H^+ + e^- \leftrightarrow MH_{адс} \text{ (реакція Фольмера);} \quad (1.36)$$

$$MH_{адс} + H^+ + e^- \leftrightarrow H_2\uparrow + M \text{ (реакція Гейровського);} \quad (1.37)$$

$$MH_{адс} + MH_{адс} \leftrightarrow H_2\uparrow + 2M \text{ (реакція Тафеля).} \quad (1.38)$$

Залежно від умов електролізу та природи електрода можуть реалізовуватися два механізми РВВ, а саме Фольмера–Тафеля (комбінація реакцій (1.33) та (1.34), або ж (1.36) та (1.37) і Фольмера–Гейровського (комбінація реакцій (1.33) та (1.35) або ж (1.36) та (1.38). Проте в обох механізмах адсорбований атом водню ($MH_{адс}$) відіграє ключову роль, оскільки включають стадії форму-

вання, а потім розщеплення зв'язку M-$H_{адс}$. Отже, швидкість реакції виділення водню визначається енергією адсорбції атомарного водню на поверхні електрода/електрокаталізатора. Активність електрокаталітичних матеріалів, зазвичай, покращують за допомогою синергетичного ефекту електрокаталітичних компонентів сплаву, або ж зарахунок збільшення істинної площі поверхні електрода [312–326].

Електрокаталітичні властивості щодо РВВ широкої низки АМС ($Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$, $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$, $Co_{66}Fe_4Si_{16}B_{12}Mo_2$, $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ і $Zr_{73.22}Ti_{19.71}Cu_{1.24}Fe_{5.83}$) досліджено у праці [325] за використання різних методів їх попередньої обробки: полірування, кислотного травлення, анодної поляризації. Найменш стійкий до корозії сплав $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ проявив найбільшу активність у РВВ як у відполірованому стані, так і при незначній попередній поверхневій обробці. І навпаки, найбільш корозійностійкий сплав $Zr_{73.22}Ti_{19.71}Cu_{1.24}Fe_{5.83}$ проявив найменшу каталітичну активність у відполірованому стані і помітно кращу після анодного окиснення у лужному середовищі. СЕМ-аналіз виявив, що поверхня полірованого сплаву $Zr_{73.22}Ti_{19.71}Cu_{1.24}Fe_{5.83}$ не була повністю гомогенною і містила міцно закріплені агрегати розміром 3–14 мкм, присутні у всьому об'ємі стрічки. Активація поверхні за допомогою кислотного травлення знижує стійкість до корозії сплаву $Zr_{73.22}Ti_{19.71}Cu_{1.24}Fe_5$, проте кислотна обробка сплавів $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ і $Co_{66}Fe_4Si_{16}B_{12}Mo_2$ (1 M HF / 1 M HNO_3) була ефективнішою для виділення водню і не впливала на корозійні властивості цих сплавів. За допомогою СЕМ-досліджень було встановлено, що кислотна обробка протягом 10 хв призводить до формування шорсткої поверхні з тонкою пористою структурою. Тож є очевидним, що кислотна активація поліпшила активність сплаву за рахунок збільшення його ефективної площі та, відповідно, кількості ділянок адсорбції водню. У випадку активованого кислотою сплаву $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ СЕМ-аналіз показав, що сформовані численні дрібні порожнини, які утворюють пористу структуру і, тим самим, спричиняють більшу активність виділення водню.

Каталітичні властивості АМС також можна покращувати за рахунок їхнього структурування. У роботі [326] показано вплив термічної обробки сплаву

$Ni_{86.2}P_{13.8}$ на його електрокаталітичні властивості у РВВ. Відпал АМС при Т = 400°С протягом 1 год змінює морфологію поверхні, зокрема збільшує параметри шорсткості, що і є першопричиною підвищення електроактивності цього сплаву для реакцій виділення водню порівняно з невідпаленими зразками.

Висновки з огляду літератури та обґрунтування вибору дослідження

За даними лише онлайн колекцій наукових публікацій ScienceDirect протягом двох з половиною останніх років (2020–2022 рр.) опубліковано більше 6 тис. наукових статей, предметом дослідження яких були АМС або, як їх ще називають, металеві скла. Відомими світовими науковими центрами, де сьогодні активно досліджують структурні, магнітні, електрохімічні властивості АМС, морфологію їх поверхні та електрокаталітичну активність тощо є Університет Тохоку та Національний технологічний інститут (Наторі, Японія), Єльський університет (США), Дортмундський університет (Німеччина), Сілезький університет (Республіка Польща), Інститут фізики (Братіслава, Словакія) та ін. Широке застосування АМС у спеціальних пристроях, які працюють в екстремальних умовах, зумовлює інтенсивний пошук способів захисту їх від окиснювального та механічного руйнування. Такі дослідження проводять в Інституті матеріалознавства Макса Планка (Дюссельдорф, Німеччина), Вищій національній школі електрохімії та електрометалургії (Гренобль, Франція), Масачусетського інституту технології, Кембрідж тощо. Найбільш потужним центром синтезу і досліджень АМС в Україні є Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України та Науково-виробниче підприємство ТОВ «МЕЛТА» (Київ). Відомі в світі праці вчених НТУУ «Київський політехнічний інститут», Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна, Київського національного університету ім. Т. Шевченка, Українського державного хіміко-технологічний університету (Дніпро), які досліджують особливості невпорядкованої структури аморфних металевих сплавів та основні чинники регулювання властивостей таких невпорядкованих систем.

Результати, отримані вітчизняними та іноземними вченими в галузі фундаментальних та прикладних досліджень фізико-хімічних властивостей АМС, вказують на притаманні їм високі електричні, магнітні, міцнісні, корозійні та інші покращені характеристики порівняно з кристалічними аналогами. Дослідники приділяють велику увагу розробці нових способів синтезу та напрямкам застосування АМС на основі Fe, Co, Mg, Al, Zr тощо. Проте межі ефективного використання аморфних металевих сплавів фактично визначає їхня стабільність до кристалізації. З іншого боку, контрольований процес кристалізації АМС можна використовувати для формування особливих частково або повністю кристалізованих наноструктур з новими унікальними властивостями, які не вдається отримати безпосереднім охолодженням з рідкого розплаву. Температурний інтервал і кінетика кристалізації АМС залежать від багатьох чинників, серед яких визначальними є композиційний елементний склад (основний базовий метал, легуючі та аморфізуючі додатки, їхнє кількісне співвідношення), а також спосіб кристалізації. Саме вони визначають такі характеристики як число центрів кристалізації, енергію активації процесу, швидкість дифузії компонентів, різницю вільних енергій аморфної і можливої кристалічних фаз і т.д. Аналіз наукових публікацій свідчить, що основою прогнозування та можливості створення металевих нанокомпозитів різного призначення є з'ясування взаємозв'язків в тріаді «час – температура– перетворення» (Time – Temperature – Transformation, TTT). Для цього необхідно розуміти механізм кристалізації на атомному, кластерному та нанорівні, щоб можна було запобігати, або регулювати її. Тому значна кількість робіт сьогодні присвячена дослідженню кінетики наноструктурування АМС, зокрема застосуванню методу Монте-Карло для прогнозування кінетики росту наноструктур, а також комп'ютерному моделюванню моделей їхньої структури для подальшого прогнозування властивостей таких матеріалів.

Однак у зв'язку із, насамперед, складністю синтезу дослідження АМС досі носять несистемний та вибірковий характер. Окрім того, аналіз таких систем і процесів, які в них відбуваються, суттєво ускладнюються, коли кількість

компонентів у сплаві є більша чотирьох. Тому постановка задачі досліджень у роботі стосується АМС на основі алюмінію чи заліза, які леговані лише одним або декількома РЗМ. При цьому увага повинна акцентуватися на формуванні міжфазових меж. Якщо кількість та природа меж розділу нанокристал | аморфна матриця в об'ємі однозначно визначають електричні, магнітні та (великим чином) міцністні властивості наноструктурованих АМС, то з морфологією і складом поверхі АМС, яка формується як в результаті термічної обробки, так і при контакті з агресивним середовищем, пов'язано такі фізико-хімічні властивості АМС як корозійна тривкість та (електро)каталітична активність.

Тому метою даної дисертаційної роботи було дослідити кінетику та особливості формування нанокристалічної структури в об'ємі аморфної матриці сплавів на основі алюмінію або заліза систем Al/Fe-РЗМ-ПМ (де РЗМ – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи, а саме Y, Gd, Tb та Dy; ПМ - *d*-елемент: Ni, Fe, Nb) та з'ясувати взаємозв'язки між структурою, елементним складом, морфологією поверхні та основними фізико-хімічними властивостями зразків у вихідному (аморфному) та відпаленому (аморфно-нанокристалічному) стані.

РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

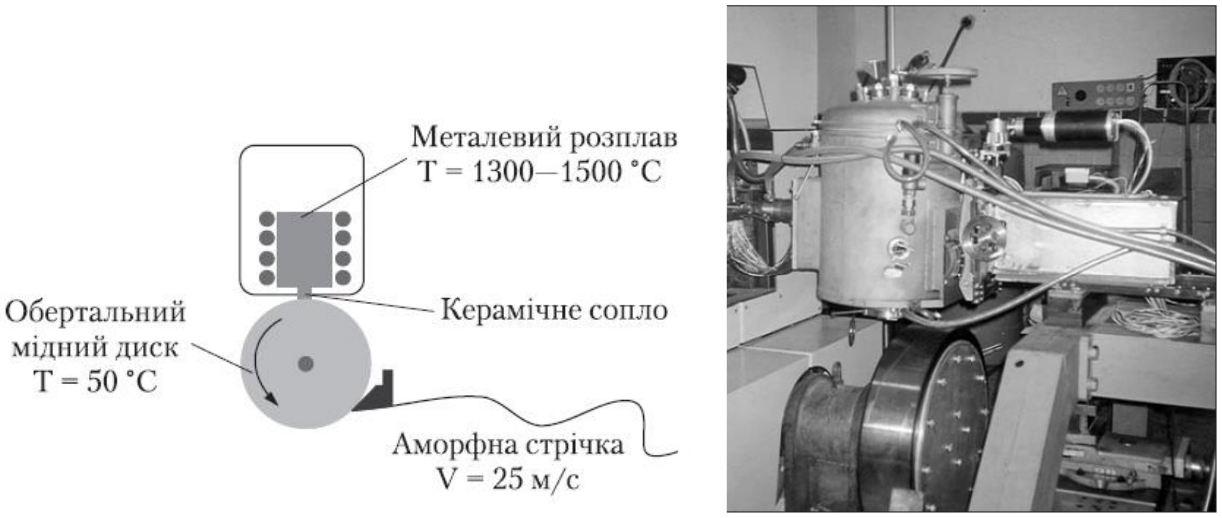
2.1 Одержання досліджуваних аморфних металевих сплавів

Помітну роль у розширенні досліджень АМС зіграв прогрес технології одержання цього класу невпорядкованих твердих тіл. В даний час існує вже низка специфічних способів отримання АМС, а саме спінінгування розплаву, газового розпилення, осадження внаслідок розпилення або високодисперсного подрібнення у кульковому млині тощо. Проте метод надшвидкого охолодження розплаву є найбільш універсальним синтезом сплавів з широким спектром компонентів різної природи, які не завжди проявляють сумісність у кристалічних сплавах. Для виробництва стрічок аморфних сплавів найпоширенішим є метод надшвидкого охолодження розплаву (НШОР), схема якого представлена на рис. 2.1, *а* [4, 189, 327, 328]. Стрічки АМС на основі алюмінію та заліза, використані в даній роботі, отримано на установці НШОР (рис. 2.1, *б*) в Інституті металофізики імені Г. В. Курдюмова НАН України. Для наших досліджень синтезовано дві групи сплавів, а саме:

1) **Система Al–ПМ–РЗМ** (ПМ ≡ Fe, Ni; РЗМ ≡ Y, Gd, Dy), загалом 8 сплавів наступного складу: $Al_{87}Ni_8Y_5$, $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$, $Al_{87}Ni_8Gd_5$, $Al_{87}Ni_4Gd_5Fe_4$, $Al_{87}Ni_4Y_4Gd_1Fe_4$, $Al_{87}Ni_8Dy_1Y_4$, $Al_{87}Ni_8Dy_5$, $Al_{87}Dy_5Fe_8$.

2) **Система Fe–B–Nb–РЗМ** (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy), загалом 5 сплавів наступного складу: $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$.

Розплави, для синтезу сплавів першої групи, готували з чистих металів і бінарних сполук Al_3РЗМ (РЗМ ≡ Y, Gd, Dy), які, в свою чергу, отримували методом дугового плавлення. Другої – з чистих Fe і B та бінарних сполук $РЗМFe_2$ (РЗМ = Y, Gd, Tb, та Dy) і $NbFe_2$. У синтезах використовували прості речовини такої чистоти, мас. %: Al – 99,999; Ni та Fe – 99,99, B – 99,96, Y – 99,96, Gd – 99,96, Tb – 99,96 та Dy – 99,96.



а *б*

Рисунок 2.1 - Схема процесу НШОР (*а*) та напівпромислова установка виготовлення аморфної стрічки (*б*) [4, 327, 328].

Гартування розплаву з рідкого стану відбувалося з швидкістю 10^6 К/с в атмосфері гелію. За такої швидкості охолодження розплаву атоми сплаву не встигають сформувати кристалічну ґратку і він твердне, формуючи аморфну структуру. Внаслідок особливості технології отримання аморфних металевих стрічок з розплавів розрізняють контактний (матовий) бік (*к*), що безпосередньо стикається з охолоджувальним елементом, та зовнішній (блискучий) бік (*з*) АМС. Незважаючи на невелику часову різницю охолодження (~10^{-5} с) між контактною і зовнішньою поверхнями, вони дещо відрізняються не тільки елементним складом, але і рівнем структурованості. За швидкості обертання 25–35 м/с на мідному диску-холодильнику формується біля 2 км стрічки за 1 хв технологічного процесу НШОР [4, 189, 327, 328]. Формування і стабілізація аморфного стану безпосередньо залежить від атомних розмірів та електронної структури елементів, які входять до складу аморфного сплаву [329].

2.2 Методи досліджень фізико-хімічних властивостей сплавів

2.2.1 Диференціальна скануюча калориметрія

Термічна обробка аморфних сплавів зумовлює кристалізацію АМС, у результаті чого формується кристалічна фаза. Тому АМС доцільно досліджувати

за різних температур, оскільки структурні перетворення зумовлюють зміни фізико-хімічних властивостей аморфних сплавів [114–122]. Для визначення температурних характеристик процесів наноструктурування вихідних аморфних сплавів на основі алюмінію та заліза використовували метод диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Результати отримано головно в Інституті матеріалознавства Сілезького університету [330] (м. Катовіце, Республіка Польща) за використання калориметра Perkin-Elmer Pyris 1 із швидкістю нагрівання зразків β = 5, 10 та 20 К/хв. Частину результатів ДСК-досліджень АМС на основі заліза одержано в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, використовуючи калориметр NETZSCH DSC 404. Зразки нагрівали до 1050 К із швидкістю нагріву β = 5, 10, 20 і 40 К/хв. Отримані дані опрацьовані за допомогою стандартного прикладного програмного забезпечення до відповідних приладів.

На основі результатів ДСК за різних швидкостей нагрівання розраховано кінетичні параметри стадій процесу структурування при трьох початкових температурах (рис. 2.2): T_1 – зародження нанокристалічної (кристалічної) фази; T_{x1} – стадія, коли поряд із зародженням нанокристалів відбувається ріст вже існуючих, T_2 – стадія, коли утворення нових зародків практично відсутнє і має місце лише ріст утворених зародків із сталою швидкістю.

Для визначення енергії активації E_a, на різних етапах кристалізації сплавів використовували методи Кіссінджера і Озави, а також модель Аугіса-Беннетта. У всіх випадках енергію активації знаходили з виразу $E_a = -R\ tg\ \alpha$, де $tg\ \alpha$ - функціональний тангенс кута нахилу лінійних залежностей згідно з рівняннями (1.14) [114–122], (1.15) [118–120] та (1.18) [121, 122] в координатах $\ln(T^2/\beta) = f(1000/T_x)$, $ln(\beta/T) = f\ (1/T_x)$ та $ln(\beta/(T_x - T_0) = f\ (1/T_x)$, відповідно. Додатково з останньої залежності (модель Аугіса-Беннетта) визначали значення частотного фактора K_0 як довжини відрізка, що відтинається від ординати за 1/T=0, відповідно [121, 122]. Кількість кристалічної фази α, утвореної при ізотермічному відпалі АМС розраховували за рівнянням (1.19) Джонсона-Мела-Аврамі [114].

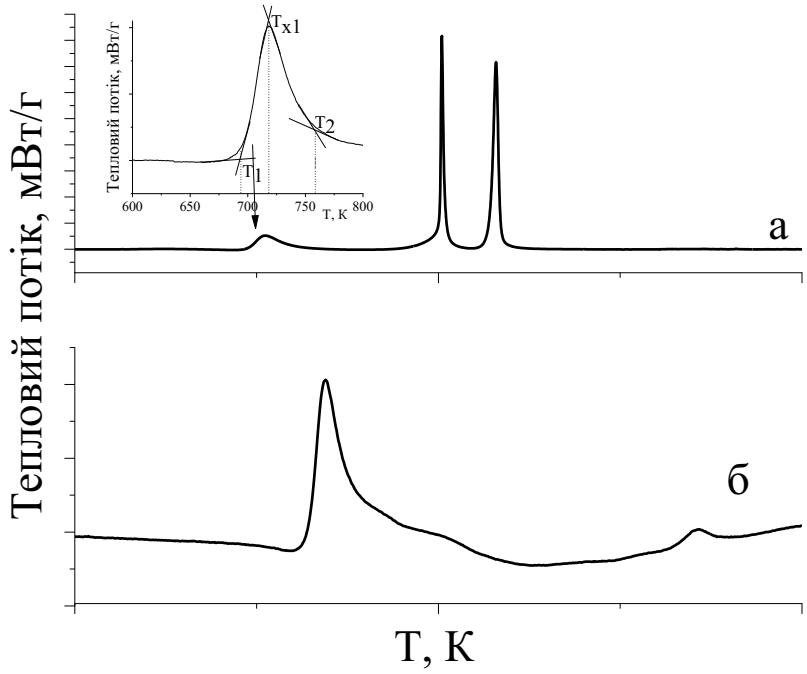


Рисунок 2.2 - ДСК-криві систем Al-Ni-RE (*а*), Fe-Nb-B-RE (*б*) та зображення обробки максимуму (вставка) під час визначення температур: T_1 – початку зародження нанокристалічної (кристалічної) фази, T_{x1} – початок росту частинок нанокристалічної (кристалічної) фази одночасно з утворенням нових кристалічних зародків та T_2 – припинення утворення нових зародків нанокристалів, коли відбувається лише їх ріст зі сталою швидкістю.

Об’ємну частку трансформованої структури з аморфного стану у кристалічний (за певної температури) розраховували на основі обробки ДСК-кривих (див. рис. 1.21, *б*), використовуючи рівняння (1.23) [123, 126]. Для визначення механізму росту кристалічної фази у сплавах використано модель Матусіти (рівняння (1.21)). Показник Авраамі n обчислювали як тангенс кута нахилу залежності $[-ln\,(1-\alpha)] = f(\ln \beta)$, побудованої за сталої температури. Аналогічно на основі графіка залежності $[-ln\,(1-\alpha)]$ від оберненої температури $(1/T)$ при найнижчій однаковій температурі для кожної швидкості нагріву β, отримано значення зростання параметра розмірності m [122]. На основі методу Матусіта також оцінено механізм росту кристалічних фаз (див. табл. 1.5) відповідно до рівняння (1.22) [122]. Зокрема значення показника Аврамі $n<1{,}5$ означає ріст раніше існуючих зародків; значення $n = 1{,}5$ відповідає росту з нульовою швид-

кістю зародження; якщо $1,5<n<2,5$, то має місце ріст зі зменшенням швидкості зародження; значення $n = 2,5$ вказує на ріст з постійною швидкістю зародження; при $n > 2,5$ ріст відбувається одночасно зі зростанням швидкості зародження [122].

2.2.2 Х-променевий фазовий аналіз

Дифракційні картини вихідних та термічно оброблених аморфних сплавів, а також кристалічних сплавів системи Al-ПМ-РЗМ (ПМ ≡ Ni, Fe; РЗМ ≡ Y, Gd та Dy) та системи Fe–Nb–B-РЗМ (РЗМ ≡ Y, Gd, Dy та Tb) отримано, використовуючи дифрактометри Philips X'pert Pro PW-3040 (CuK_α випромінювання, інтервал кутів 2θ 10°–140°, крок сканування 0,04°, час сканування в точці - 1 с) в Інституті матеріалознавства Сілезького університету [331] (Катовіце, Республіка Польща); STOE STADI P (CuK_α випромінювання, інтервал кутів 10°–140°, крок 0,04°, 1 с) у міжфакультетській лабораторії рентгеноструктурного аналізу; ДРОН-2.0М (Fe K_α випромінювання, інтервал 2θ 15°–120°, крок сканування 0,025°, неперервний режим) кафедри неорганічної хімії ЛНУ імені Івана Франка. Дослідження структури безперервно нагрітих АМС з кроком 25–50 К проводили на автоматизованому оснащеному високо температурною вакуумною камерою дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_α випромінювання, інтервал кутів 2θ 5÷ 125°, крок сканування 0,04°, час сканування в точці 1 с), кафедри фізики металів ЛНУ імені Івана Франка. Температуру зразків вимірювали термопарою ХА (хромель-алюмель) та підтримували з точністю ±1 К за допомогою високоточного регулятора температури РИФ-101. Дифракційні картини вихідних аморфних сплавів $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ отримано дифрактометром ДРОН-3.0М (MoK_α випромінювання; інтервал кутів 2θ 10°–90°, крок 0,04°, 1 с) в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Розрахунок періодів ґраток сполук, фазовий аналіз та уточнення структури інтерметалічних сполук проводили за пакетів програм PCW, FULLPROF [332, 333].

2.2.3 Побудова функцій радіального розподілу атомів

Для кількісної характеристики ближнього розташування атомів у невпорядкованих системах часто користуються функцією радіального розподілу атомів $g(r)$, що визначає імовірність знаходження атома на віддалі r від центрального атома [334–339]. Для рідин і аморфних сплавів g(r) характеризується осциляціями навколо 1. Максимуми осциляцій відповідають найбільш імовірним міжатомним відстаням. В аналізі невпорядкованих систем користуються функцією розподілу атомної густини $\rho(r) = g(r)\cdot N/V$, де N – кількість атомів в об'ємі сплаву V. Добуток $4\pi r^2\rho(r)\mathrm{d}r$ виражає кількість атомів у сферичному шарі товщиною dr, який знаходиться на відстані r від початку координат, в якому знаходиться центральний атом. Величина $4\pi r^2\rho(r)$ називається функцією радіального розподілу атомів $G(r)$ (ФРРА), яка дає можливість визначити координаційне число і найбільш імовірну відстань між атомами.

Функція радіального розподілу атомів $G(r)$ розраховується шляхом Фур'є-перетворення структурного фактора $a(S)$:

$$G(r) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty S(a(S)-1)\sin(Sr)dS\,, \tag{2.1}$$

де

$$S = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\theta)\,; \tag{2.2}$$

θ – кут розсіяння, а λ – довжина хвилі Х-променів. При дослідженні багатокомпонентних аморфних сплавів виникають труднощі, пов'язані із зміною розсіювальної здатності атомів в залежності від S, які, однак, можна замінити їхніми середніми значеннями в певному кутовому інтервалі.

Для однокомпонентних сплавів експериментальна залежність інтенсивності розсіяного на АМС Х-випромінювання від величини кута розсіювання $I(\theta)$ пов'язана з функцією атомної густини $\rho(r)$ та середньою густиною атомів ρ_0 рівнянням

$$I(\theta) = Nf^2(S)\left\{1+4\pi\int_0^\infty[\rho(r)-\rho_0]\frac{\sin(Sr)}{Sr}r^2dr\right\}, \tag{2.3}$$

де

$$\rho_0 = N_A d / \mu \times 10^{24}; \quad (2.4)$$

N – число центрів, які розсіюють Х-промені; $f(\theta)$ – атомний фактор розсіювання; θ – кут розсіювання; λ – довжина хвилі Х-випромінювання; N_A – число Авогадро; d – густина в г/см^3; μ – атомна маса. Подальшим Фур'є-перетворенням рівняння (2.3) отримують функцію розподілу атомної густини $\rho(r)$. В цій роботі структурну інформацію для отримання ФРРА обробляли відповідно до методики, описаної у [338–339], а саме:

1) Для експериментально отриманої інтенсивності дифрагованих променів вводили поправки на поляризацію $P(2\theta)$ та поглинання $A(2\theta)$:

$$I'(2\theta) = \frac{I_e(2\theta)}{P(2\theta)A(2\theta)}. \quad (2.5)$$

2) Здійснювали перехід від $I'(2\theta)$ до $I'(S)$.

3) Обчислювали функцію усередненого квадрату атомного фактора розсіювання системи, яка для m компонентного сплаву має вигляд

$$F^2(S) = \sum_{i=1}^{m} n_i f_i^2(S), \quad (2.6)$$

де n_i – частка атомів i–го сорту; $f_i^2(S)$ - атомний фактор розсіяння атомів i-го сорту. Далі розраховували некогерентне розсіяння на усереднений атом:

$$I_n(S) = \sum_{i=1}^{m} n_i I_{ni}(S), \quad (2.7)$$

де $I_{ni}(S)$ – функція некогерентного розсіяння для атома i-го сорту, яка є табульованою. Отримані функції квадрату атомного розсіяння та некогерентного розсіяння інтерполювали в інтервалі [0, S_{max}] в точках, для яких визначена $I'(S)$.

4) Обчислювали коефіцієнт переходу до електронних одиниць β згідно з формулою:

$$\beta = \frac{\int_0^{S\max} (1 + \frac{I_n(S)}{F^2(S)}) S^2 dS - 2\pi^2 (\sum_{j=1}^{m} n_i K_i)^2 \rho_0}{\int_0^{S\max} (\frac{I'(S)}{F^2(S)}) S^2 dS}. \quad (2.8)$$

Тут $K_i^2 = (\frac{f_i^2(S)}{F^2(S)})_{ср.}$ - середня розсіююча здатність атомів *i*-го сорту.

5) Проводили приведення кривої інтенсивності до електронних одиниць і розраховували на її основі структурний фактор $a(S)$:

$$I_{к.е.}(S) = \beta I'(S) - I_n(S); \tag{2.9}$$

$$a(S) = \frac{I_{к.е.}(S)}{F^2(S)}. \tag{2.10}$$

Отримані дані використовували для розрахунку параметрів ближнього порядку за формулами:

$$4\pi r^2 \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{m} n_i K_i K_j \rho_{ij}(r) = 4\pi r^2 (\sum_{j=1}^{m} n_j K_j)^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi}\int_0^{S\max} (a(S)-1) S \sin(Sr) dS; \tag{2.11}$$

$$G(r) = 4\pi r(\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{m} n_i K_i K_j \rho_{ij}(r) - (\sum_{j=1}^{m} n_j K_j)^2 \rho_0); \tag{2.12}$$

$$g(r) = \frac{\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{m} n_i K_i K_j \rho_{ij}(r)}{(\sum_{j=1}^{m} n_j K_j)^2 \rho_0}, \tag{2.13}$$

де $4\pi r^2 \rho_{ij}(r)$ - радіальна функція розподілу атомів *j*-го сорту відносно *i*-го; *m* – кількість компонентів у сплаві.

Для частини зразків параметри ближнього порядку отримані за допомогою програми RAD [339].

З отриманих функцій визначали положення S_1, S_2 і висоти основних максимумів СФ $a(S_1)$, а також півширину головного максимуму ΔS_1, яка пов'язана з розміром структурних одиниць (радіусом кореляції) співвідношенням $\Delta L = K/\Delta S_1$ (K – коефіцієнт, який залежить від типу структури; в нашому випадку приймали $K=2\pi$). Згідно з представленнями про теоретичний опис структури щільно упакованих простих рідин, висота основного максимуму СФ є пропорційною щільності атомного розподілу. Визначено положення максимумів r_1, r_2 і площі під першим максимумом функції $G(r)$, які характеризують кількість найближчих сусідів Z. Величини радіусів координаційних сфер, теоретично

розрахованих за формулою Еренфеста

$$R_{1,E} = 7{,}72/\Delta S_1, \tag{2.14}$$

порівнювалися із експериментально отриманими, що служить показником щільності атомної укладки.

Криві інтенсивності розсіяння АМС апроксимували функцією Лоренца типу $1 / (1 + \gamma x^2)$. На цьому етапі використовували пакет програм DHN_PDS, який дозволяє проводити розклад складних дифракційних спектрів, аналіз фонового розсіяння та визначення параметрів дифракційних піків.

2.2.4 Обчислення кількості зародків нанокристалів та їх розміру

Кількість зародків нанокристалізації розраховано як відношення загальної частки нанокристалічної фази (X_{cr}) до розміру одного нанокристала, який визначали на основі Х-променевих дифрактометричних досліджень. Загальну частку нанокристалічної фази визначали згідно з формулою [123, 240]:

$$X_{cr} = \frac{S_{nanocr}}{S_{cr}}, \tag{2.15}$$

де S_{nanocr} – загальна площа піку нанокристалізації; S_{cr} – загальна площа під кривою ДСК процесу нанокристалізації АМС.

Середній розмір нанокристалу розраховували за формулою Дебая-Шерера [123]:

$$L_{cr} = \frac{\lambda}{\beta \cos \vartheta}, \tag{2.16}$$

де β – півширина піку дифрактограми ; ϑ – половина кута розсіювання; λ = 0,1541 нм (CuK_α випромінювання).

За відношенням параметрів X_{cr} і L_{cr} знаходили кількість зародків нанокристалізації (N_{nanocr}):

$$N_{nanocr} = \frac{6X_{cr}}{\pi \cdot L_{cr}^3}. \tag{2.17}$$

Для визначення кількості атомів сплаву у нанофазі використали формулу

$$N_{at\,nanophase} = N_{at} \cdot L_{cr}, \tag{2.18}$$

де N_{at} – кількість атомів сплаву, яка міститься в 1 м^3 фази [123].

Розмір нанокристалів після термічної обробки аморфних сплавів розраховували за Х-променевими дифракційними даними методом Холла [336]. В методі приймається, що ширина дифракційних рефлексів залежить від розміру кристалітів та деформацій ґратки і пов'язана з ними наступним чином:

$$H = H_k + H_z, \tag{2.22}$$

де H_k та H_z – величини, які відповідають за ширину рефлексу та визначаються розміром кристалітів та деформацією ґратки, відповідно; H – повна ширина рефлексу, яку визначали за рівнянням Кагліоті [332]:

$$H^2 = U \cdot tg^2\theta + V \cdot tg\theta + W. \tag{2.23}$$

Тут U, V та W – уточнювані програмою FullProf параметри профілю рефлексу.

Розмір кристалітів визначали на основі лінійної залежності

$$\frac{H \cdot \cos\theta}{K\lambda} = \frac{1}{D} + \left(\frac{\Delta a}{a}\right) \cdot \frac{4}{K\lambda} \sin\theta, \tag{2.24}$$

де H – ширина рефлексу; θ – кут відбиття для даного рефлексу; K – коефіцієнт пропорційності, який приймався рівним 1; λ – довжина хвилі Х-випромінювання; D – розмір кристалітів; $\Delta a/a$ – відносна деформація ґратки. Параметри рівняння $\Delta a/a$ та $1/D$ розраховували методом найменших квадратів.

2.2.5 Електронно-мікроскопічні дослідження

Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ). Сем-зображення поверхні стрічок аморфних сплавів одержано за допомогою електронного мікроскопа–мікроаналізатора РЕММА-102-02 (Центр низькотемпературних досліджень ЛНУ імені Івана Франка). Сканування поверхні зразків здійснювалося за допомогою електронного пучка з енергією електронів 10–40 кВ. Діапазон зміни збільшення зображення 150–10000 разів при роздільній здатності близько 50–100 нм. Це й же прилад було використано для проведення Х-променевого енергодисперсійного аналізу (EDX) для визначення поверхневого складу досліджуваних зразків [340–342].

Високороздільна електронна мікроскопія. Метод високороздільної електронної мікроскопії використано у дослідженнях нанокристалізації в аморфних сплавах. Зображення вихідних та термічно модифікованих зразків АМС отримано у Сілезькому університеті (Катовіце, Республіка Польща) на приладі JEM 3010 (прискорююча напруга 300 кВ, роздільна здатність - до 0,21 нм).

Для отримання прямого зображення ґратки нанокристалів застосовувався метод отримання серій зображень з різною величиною дефокусування і їх комп'ютерною обробкою.

Зразки для електронно-мікроскопічних досліджень готувалися методом іонного полірування на установці Gatan 600 Duomnill. Товщина приготованих зразків не перевищувала 10 нм. Полірування здійснювалося пучком іона аргону енергією 1–10 кеВ.

2.2.6 Атомно-силова мікроскопія

Атомно-силова мікроскопія (АСМ) генерує зображення на атомному рівні шляхом вимірювання контуру зразка. Зображення створюється шляхом кількісної оцінки сили навантаження між зондом (консольним наконечником) і поверхнею зразка [343]. Дослідження проводили за допомогою скануючого зондового мікроскопа SolverP47–PRO (Центр низькотемпературних досліджень ЛНУ імені Івана Франка).

Отримані АСМ-зображення було опрацьовано за допомогою програмного забезпечення Nova [343]. Для кількісної оцінки шорсткості використовували такі знайдені характеристики [344–346]:

1) середня шорсткість R_a – середнє арифметичне абсолютних значень усіх відхилень профілю від середнього значення:

$$R_a = \frac{\sum_i |h_i|}{n}, \qquad (2.25),$$

де h_i – це амплітуда профілю; n – кількість значень h_i;

2) середньоквадратичне значення шорсткості R_q, яке характеризує максимальне значення «підвищення-заглиблення»:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_i (h_i)^2}{n}}\,. \qquad (2.26)$$

3) параметр асиметрії R_{sk}, що описує форму функції розподілу підвищень і заглиблень відносно середнього значення та характеризує ступінь фрактальності поверхні:

$$R_{sk} = \frac{\sqrt{n} * \sum_i (h_i - R_a)^3}{\left(\sum_i (h_i - R_a)^2\right)^{3/2}}\,. \qquad (2.27).$$

Профіль з додатнім коефіцієнтом асиметрії характеризується чіткими високими підвищеннями, тоді як профіль з від'ємним коефіцієнтом асиметрії характеризується глибокими заглибленнями на фоні гладкого плато.

4) параметр асиметрії R_z – максимальна різниця між підвищеннями та заглибленнями за десятьма точками:

$$R_z = Z_{max} - Z_{min}, \qquad (2.28),$$

де Z_{max} і Z_{min} значення підвищення та заглиблення відповідно.

5) коефіцієнт ексцесу R_{ka}, який характеризує гостроту вершин:

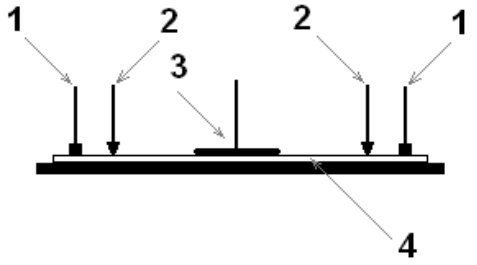
$$R_{ka} = \frac{n * \sum_i (h_i - R_a)^4}{\left(\sum_i (h_i - R_a)^2\right)^2} - 3\,. \qquad (2.29)$$

Якщо крива розподілу густини ймовірності має гострішу і вищу вершину, ніж нормальний (симетричний) розподіл, то ексцес набуває додатного значення, коли нижчу і пологу – від'ємного.

2.2.7 Вимірювання електроопору

Вимірювання опору проводили в Інституті матеріалознавства Сілезького університету (Катовіце, Республіка Польща) чотиризондовим методом (рис. 2.3). Спад потенціалу на зразку U_w і еталонному опорі R_w реєстрували автоматично за допомогою комп'ютера. Струм, який проходить через зразок становить $I_x = U_w / R_w$, де R_w = 100 Ом. Тоді питомий опір зразка розраховували за рівнянням:

$$\rho = \frac{U_X \cdot S}{I_X \cdot l}\,, \qquad (2.30)$$



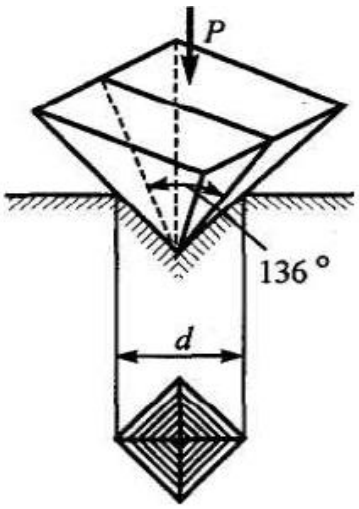


Рисунок 2.3 - Схема розміщення зразка при вимірюванні опору: *1* – струмовий зонд; *2* – зонд потенціалу; *3* – термопара; *4* – зразок

Рисунок 2.4 - Схема визначення твердості за Віккерсом [347]

де U_x – спад потенціалу на зразку; S – поперечний переріз зразка; I_x – величина струму, що проходить через зразок; l – відстань між зондами потенціалу.

Вимірювання опору при зміні температури дозволило також визначити температурний коефіцієнт опору α:

$$\alpha = \frac{\rho_{T_1} - \rho_{T_2}}{\rho_{T_1}(T_2 - T_1)}, \tag{2.31}$$

де ρ_{T_1} та ρ_{T_2} – електричний опір зразка за температур T_1 та T_2, відповідно.

2.2.8 Вимірювання магнітних властивостей

Магнітні властивості (магнітна сприйнятливість, намагніченість) досліджуваних аморфних сплавів визначені в Інституті матеріалознавства Сілезького університету (Катовіце, Республіка Польща) на магнетометрі Quantum Design SQUID XL-7 (PPMS-7) в температурному інтервалі від 1,9 до 400 К і напруженості магнітного поля від 0 до 7 Тл.

2.2.9 Вимірювання мікротвердості

Для визначення мікротвердості за Віккерсом H_v використовували прилад ПМТ-3. Алмазний індентор під дією вантажу втискували у досліджуваний

зразок під кутом 136°. Діагональ утвореного відбитку у вигляді квадрата (рис. 2.5) вимірювали окулярним мікрометром [348].

Значення твердості H_v обчислювали за формулою [348]

$$H_v = 1854 \times P/d^2 = [\text{кг/мм}^2], \quad (2.32)$$

де P – вага навантаження; d – діагональ відбитка, мкм:

$$d = l_1 - l_2 = l \times 0{,}3. \quad (2.33)$$

Тут l_1 та l_2 – покази на кінцях діагоналі.

Вимірювання проводили з навантаженням 165 г, якщо виконувалася умова $h \geq 2{,}5d$ (тут h – товщина зразка). В протилежному випадку використовували навантаження P = 48,4 г. Тривалість дії навантаження – 15 секунд. Для отримання значення мікротвердості проводили 5 паралельних вимірювань.

Використовуючи значення мікротвердості досліджених АМС, розраховано значення границі текучості (σ_m) зразків за формулою [349]

$$H_v = 3{,}2\sigma_m. \quad (2.34)$$

Характеристику пластичності з використанням індентора Віккерса отримано з рівняння [349]

$$\sigma_H^* = 1 - 14{,}3\left(1 - \nu_1 - 2\nu_1^2\right)\frac{HV}{E_1}, \quad (2.35)$$

де ν_1 – коефіцієнт Пуассона; E_1 – модуль Юнга одноосного розтягу.

Також оцінено відклик на навантаження зсуву – коефіцієнт Лама:

$$\lambda = E_1\nu_1 / \left(1 - 2\nu_1\right)\left(1 + \nu_1\right) \quad (2.36)$$

2.2.10 Електрохімічні дослідження АМС

Вплив середовища на корозійну тривкість вивчали комплексом електрохімічних методів [350–352].

Хронопотенціометрія. Щоб оцінити швидкість формування поверхневих шарів під час окисно-відновного процесу у відсутності зовнішнього потенціалу, використовували хронопотенціометричну методику, яка дає можливість за зміною потенціалу електрода (E) в умовах розімкнутого електричного кола досліджувати самочинні електрохімічні процеси на межі електрод–розчин. Дані

дослідження проводилися на потенціостаті ECO CHEMIE Autolab/PGSTAT20. Як електрод порівняння використовували насичені AgCl/Ag ($E^o_{AgCl/Ag}$ = 0,222 В) або каломелевий ($E^o_{Hg|Hg_2Cl_2}$ = 0,2412 В) електрод, робочим та допоміжним електродами слугували зразок АМС та платинова пластинка, відповідно. Дослідження усталення стаціонарного потенціалу проводили протягом 20 хв. Швидкість зміни потенціалу s_E, початкові (E_0) і кінцеві ($E_к$) значення потенціалів визначали із залежності $E = f(\tau)$.

Вольтамперометрія в потенціодинамічному режимі. Корозійні властивості аморфних і кристалічних сплавів досліджено у водних розчинах NaCl та KOH різної концентрації у триелектродній термостатованій електролітичній комірці ємністю 150 мл. Робочим електродом був АМС, електродом порівняння – насичений каломелевий електрод, з'єднаний з розчином через капіляр Луггіна, а допоміжним електродом – платинова пластинка геометричною площею 1 см^2. Температуру розчину електроліту, залежно від завдання, змінювали від 293 до 333 К. Поляризаційні криві $i = f(E)$ (де i – густина струму, А·см$^{-2}$, E – потенціал поляризації, В) записано, використовуючи потенціостат/гальваностати ECO CHEMIE Autolab/PGSTAT20 (Інститут матеріалознавства Сілезького університету, Республіка Польща) та Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R (хімічний факультет ЛНУ імені Івана Франка). Швидкість сканування потенціалу становила 20 або 50 мВ/с, інтервал сканування – в межах (–1,5)–(+0,5) В та (–1,5)–(+1,2) В – для водних розчинів NaCl та KOH, відповідно.

Розрахунок електрохімічних параметрів корозії АМС проводили за рівнянням Тафеля (рис. 2.5) [349, 350]:

$$\eta = a + b \lg i\,, \tag{2.37}$$

Тут $\eta = E_i - E_p$ – перенапруга, В; a та b – коефіцієнти рівняння Тафеля:

$$a = \frac{RT}{\alpha nF} \lg i_0; \qquad b = \frac{2{,}303RT}{\alpha nF}\,, \tag{2.38}$$

де I – виміряний струм, А; S – площа електроду, м^2; $i = I / S$ – густина струму, А/м^2; α – коефіцієнт перенесення.

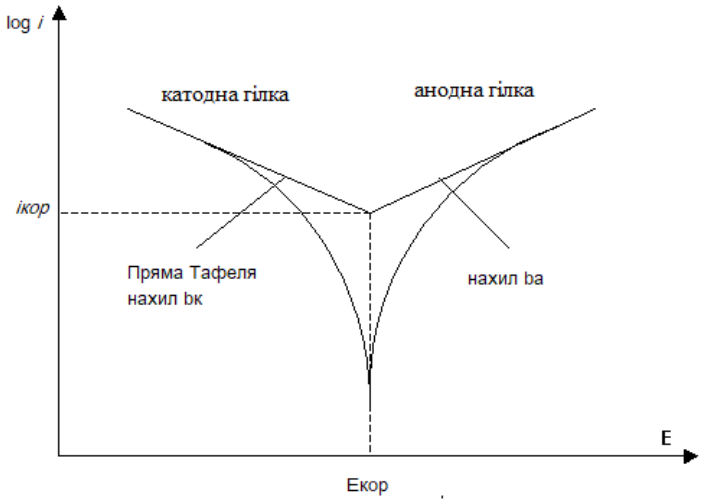


Рисунок 2.5 – Залежність log i = f(E) і спосіб визначення $E_{кор}$ чи $i_{кор.}$

Залежність швидкості гетерогенного процесу пов'язана з температурним режимом. Якщо швидкість процесу за двох різних температур повністю визначається швидкістю однієї і тієї ж міжфазної реакції, то збільшення густини струму при підвищенні температури характеризує зміну константи швидкості реакції і, тим самим, енергію активації (E_a). Отже при $T_1 > T_2$

$$\lg \frac{i_{T_1}}{i_{T_2}} = \frac{E_a}{2.3R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right), \tag{2.37}$$

що дало змогу, на основі визначених струмів корозії за різних температур (290÷330 К), розрахувати енергію активації електрохімічного процесу, який відбувався на АМС-елетродах.

Одержані результати вольтамперних досліджень було використано для розрахунку концентрації іонів, які вийшли з поверхні сплаву у розчин, відповідно до виразу

$$C = Q / FV = I \cdot \tau / FV, \tag{2.38}$$

де Q – кількість електрики, Кл; I – сила струму, А; τ – час, с; C – концентрація розчину, моль/л; V – об'єм розчину, л.

Згідно з рівнянням Рандлеса-Шевчика для потенціодинамічного режиму густина струму максимуму на циклічній вольтамперограмі (ЦВА) i_{max} описується рівнянням:

$$i_{\max} = 2.69 \cdot 10^5 \cdot C_0 \sqrt{D s_E z^3}\,, \qquad (2.39)$$

де C_0 – концентрація іонів в об'ємі електроліту, моль/м^3; D – їх коефіцієнт дифузії іонів, м^2/с; z – кількість електронів, s_E – швидкість розгортки потенціалу, В/с. Згідно з рівнянням було визначено коефіцієнти дифузії іонів з поверхні сплаву у розчин:

$$D = \frac{i_{\max}^2}{2{,}69^2 \cdot 10^{10} C_0^2 s_E z^3}\,. \qquad (2.40)$$

Електрохімічна імпедансна спектроскопія (ЕІС). Опір перенесення заряду через межу АМС | розчин електроліту досліджували методом електрохімічної імпедансної спектроскопії у частотному діапазоні від 10 kHz до 0,1 Hz за допомогою комплексу для електрохімічних досліджень Autolab®/PGSTAT-20 (Eco Chemie B.V. the Netherlands) з частотним аналізатором FRA (Frequency Response Analyzer). Аналіз отриманих результатів проводили, використовуючи програмне забезпечення Autolab 4.9.

Суть методу ЕІС полягає у накладанні збуджуючого синусоїдального сигналу малої амплітуди на досліджувану систему і вивченні викликаного ним сигналу-відклику на виході [351, 352]. Якщо як діючий імпульс на вході використовувати напругу $V(t) = V_0 sin(\omega t)$, що накладається на систему, а сигнал на виході фіксувати як струм $I(t) = I_0 sin(\omega t + \theta)$, що протікає через систему (тут V_0 і I_0 – амплітуда напруги і струму; $\omega = 2\pi f$ - кругова частота; θ - фазовий зсув), то імпеданс $Z^*(\omega)$ визначається співвідношенням:

$$Z^*(w) = \frac{V(t)}{I(t)}\,. \qquad (2.41).$$

Оскільки відклик системи зумовлений сукупністю багатьох факторів, то досить корисним виявляється представлення імпедансних даних у різних координатах, щоб виділити цікаві для дослідника деталі. Для повного розуміння процесів, що протікають під впливом електричного поля, комплексні імпедансні дані повинні бути проаналізовані на рівні комплексних величин імпедансу ($Z^* = Z' + jZ''$) [351, 352]. Завданням дослідження АМС, при використанні ЕІС,

було вивчення механізму перенесення заряду. Моделювання процесів перенесення заряду відбувалося за різними електричними схемами.

При дослідженнях захисної дії та напівпровідникової природи оксидних шарів аналізували комплекс імпедансних кривих, знятих при високих частотах (за умов, коли нівелюється вплив електрохімічної реакції). За відсутності фарадеївської складової, ємність визначається з уявної складової за рівняням:

$$C_{sc} = \frac{1}{\pi f Z''} \tag{2.42}$$

В загальному ж випадку, рівняння для обчислення ємності подвійного електричного шару (ПЕШ) має наступний вигляд:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{SC}}, \tag{2.43}$$

де C_H – ємність шару Гельмгольца, C_{SC} – ємність області просторового заряду. Оскільки ємність $C_H > C_{SC}$, то першим доданком можна знехтувати, тобто:

$$\frac{1}{C} \cong \frac{1}{C_{SC}}. \tag{2.44}$$

Значення C_{SC} розраховані для дев´яти частот в інтервалі 7,9…1,2 кГц, які визначалися з прямолінійної ділянки залежності Z'' = f(Z').

Напівпровідникову природу оксидних покриттів описує рівняння Мотт-Шотки (1.30), яке було використане для розрахунку потенціалу плоскої зони ($E_{пз}$) і кількість носіїв заряду (N) у 1 см^3 напівпровідника [4]. При аналізі залежностей Мотт-Шотки, було враховано окисно-відновний потенціал електроліту в якому проводили дослідження.

Метод миттєвого фіксування ЕРС гальванічного елемента (МФЕ). З метою визначення порогу нанокристалізації у металевих аморфних сплавах, або ж для того, щоб переконатися у структурній однорідності зразків АМС використовували метод миттєвого вимірювання електрорушійної сили (ЕРС). Гальванічний елемент складався з двох електродів аналогічного елементного складу – еталонного (з уточненим елементним складом і кристалічністю, стандартно – повністю кристалічний зразок АМС, отриманий після одногодинного відпалу за

температури останньої стадії кристалізації) та досліджуваного (зразок вихідного АМС, або ж відпалений протягом певного періоду часу), які поміщали у розчин солі базового металу у найвищому ступені окиснення (Al або Fe(III)) з концентрацією 0,001 моль/л:

АМС (вихідний) │0,001М $Me(NO_3)_3$ (водний розчин)│АМС (відпалений).

Під час проведення досліджень особлива увага приділялась наступним моментам: 1) очищення обох електродів від оксидних шарів; 2) приведення до однакової температури обох електродів і розчину; 3) попереднє тестування однорідності зразків шляхом контролю миттєвого скачка ЕРС між двома еталонними і двома аналогічними досліджуваними зразками [353].

При фіксуванні ЕРС здійснювали 5 паралельних вимірювань. Попередня обробка АМС-електродів перед кожним вимірюванням полягала у поліруванні їх поверхні з подальшим витримуванням у 0,1 М розчині HF протягом 30 с. Після цього АМС-електроди промивали дистильованою водою та миттєво занурювалися в розчин однойменної солі [354]. Фіксування ЕРС відбувалося за допомогою потенціостата Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R.

2.2.11 Температурна модифікація досліджуваних зразків

Для здійснення модифікації аморфних металевих сплавів їх зразки піддавали термічній обробці в муфельній печі типу МП–60 за температур фазових переходів, які було попередньо визначено за допомогою методу ДСК.

Ближнє впорядкування атомів в АМС досліджено при нагріванні зразків в динамічному температурному режимі кожні 20–30 К починаючи від 293 К.

При дослідженнях I-III етапів кристалізації зразки АМС на основі алюмінію нагрівали до температур T'_{x1}, T'_{x2} та T'_{x3} зі швидкістю 10 К/хв, після чого зразки відпалювали протягом 1 год. Тривалість ізотермічної обробки становила 1 год. Температури T'_{x1}, T'_{x2} та T'_{x3} визначали з ДСК-кривих як температури відповідних максимумів +5 К. Відпал проводили в атмосфері повітря або у

вакуумі зі швидкістю нагріву 20 К/хв. Після термічної обробки зразки охолоджували за кімнатної температурі без гартування.

При дослідженні зміни мікротвердості нерівноважних зразків АМС динамічний відпал зразків проводили у вакуумній печі в інтервалі температур 293–700 К протягом 2 год з кроком 25–50 К.

Висновки до Розділу 2

Використання в роботі сучасного експериментального обладнання забезпечило достатню точність вимірювань та задовільне відтворення результатів досліджень. Водночас застосування взаємодоповнюючих загальновизнаних методів дослідження дає підстави стверджувати про обґрунтованість сформульованих в роботі висновків щодо взаємозв’язків між елементним складом, структурою та фізико-хімічними властивостями нанофазних металевих композитів.

РОЗДІЛ 3 НАНОСТРУКТУРУВАННЯ АМС СИСТЕМИ Al-Ni/Fe-РЗМ, ДЕ РЗМ ≡ Y, Gd, Dy

Протягом двох останніх десятиліть системи Al–РЗМ(La, Y, Ce)–ПМ(Fe, Co, Ni) привертали увагу через дуже високу міцність при розриві та хорошу пластичність [236–239]. Іншими перевагами таких багатокомпонентних сплавів є їх аморфізація та висока термостійкість [259–261, 270–273]. Оскільки аморфні сплави – це метастабільні матеріали, то їх структурування у нанометровому діапазоні може бути здійснене шляхом девітрифікації повністю аморфного матеріалу, зокрема в результаті відпалу. Результатом утворення нанокристалів Al [258, 260, 261, 271–273] є суттєва зміна фізико-хімічних властивостей АМС, зокрема, механічних, електричних, корозійних та каталітичних. Тому важливо зрозуміти механізм утворення цих кристалів з розмірами нанометрового діапазону, щоб мати змогу контролювати мікроструктуру та оптимізувати властивості АМС [260, 261, 271–273].

Два основних підходи до визначення параметрів кінетики структурування аморфних сплавів полягають у використанні ізотермічної або неізотермічної обробки [239]. Залежно від складу конкретного сплаву кристалізація може протікати у трьох режимах, а саме первинної, поліморфної та евтектичної кристалізації. Первинна кристалізація – це процес, при якому фаза одного з компонентів сплаву з’являється першою під час процесу девітрифікації. Диспергована в аморфній матриці первинна кристалізована фаза, може виступати зародком вторинної або третинної кристалізації. Поліморфна кристалізація відбувається без будь-якої зміни складу, а тому градієнт концентрацій відсутній по всьому фронту такої топохімічної реакції. І нарешті, під час евтектичної кристалізації одночасно утворюються дві кристалічні фази різної концентрації.

Основними факторами, які визначають механізм нанокристалізації є природа як основного компонента сплаву, так і легуючих додатків, а також режими

температурної модифікації АМС. Тому цей розділ присвячений дослідженню впливу природи легуючих додатків на формування ближнього впорядкування атомів у аморфній матриці, нанокристалічної фази під час кристалізації АМС на основі алюмінію, а також з'ясуванню закономірностей кінетики кристалізації АМС.

3.1 Вплив легуючих додатків на формування ближнього впорядкування атомів у аморфній структурі сплавів [355–360]

Абсолютна більшість фізико-хімічних властивостей АМС є структурночутливими, тобто вони залежать від фазового складу, розмірів і морфології структурних складових, частки тієї чи іншої фази, текстури, рівномірності розподілу кристалів різного типу в зразку тощо. Як відмічено вище, одним з методів одержання нанокристалічних матеріалів є контрольована кристалізація під час термообробки аморфної фази, що дозволило в ряді випадків створювати аморфно-нанокристалічну структуру з нанокристалами бажаного розміру. Формування нанокристалів під час нагрівання або відпалу аморфної фази в більшості випадків протікає за дифузійним механізмом, коли забезпечено високу швидкість зародження кристалів і відповідно, низьку швидкість їхнього росту. Однак, реально здійснити ці умови вдається далеко не завжди, тому в базовий сплав зазвичай вводять додаткові компоненти, які: 1) утворюють кластери в однорідній аморфній фазі, що полегшує зародкоутворення; 2) сприяють повільному відведенню розчинених компонентів від фронту кристалізації і 3) знижують, таким чином, швидкість росту кристалів завдяки власному малому коефіцієнту дифузії. Однак, при цьому слід приймати до уваги, що введення додаткових компонентів може призводити до погіршення властивостей матеріалу внаслідок зміни у ближньому впорядкуванні атомів.

Для дослідження кристалічності вихідних сплавів використано метод Х-променевої дифракції та метод мікроскопії високої роздільної здатності. На рис. 3.1 представлено дифрактограми усіх восьми досліджуваних аморфних сплавів, базовим серед яких є АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ [355, 356]. Широкий максимум-

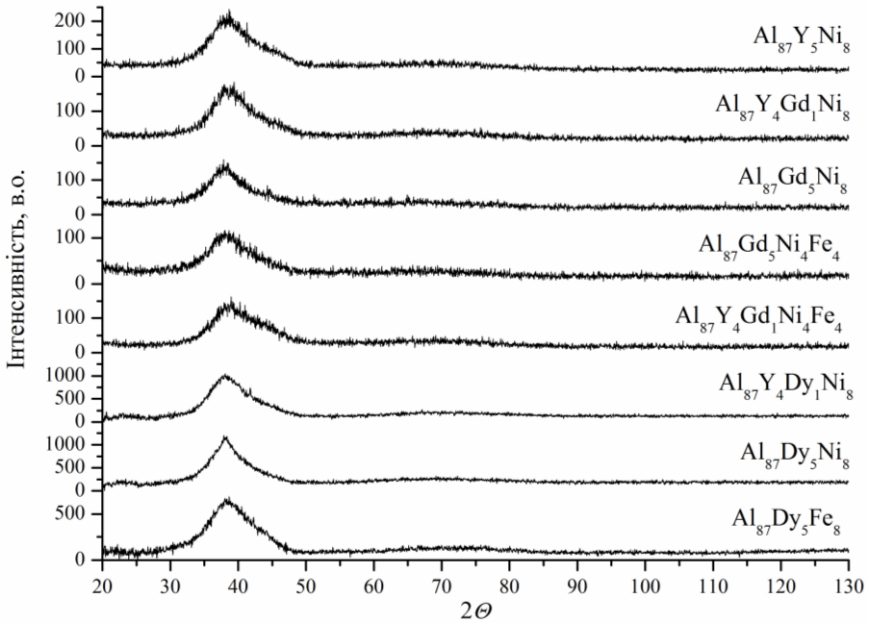


Рисунок 3.1 - Х-променеві дифрактограми вихідних аморфних сплавів [355, 356].

гало при кутах 2θ = 33–47° (рис. 3.1) та відсутність чітких гострих рефлексів підтверджують аморфний стан досліджуваних зразків.

Характеристику найближчого оточення атомів у вихідних аморфних сплавах отримано на основі аналізу кривих структурного фактору $I(S)$ (СФ), функції радіального розподілу атомної густини $G(r)$ та парних кореляційних функцій $g(r)$ [355–358]. Первинні результати наведено на рис. 3.2–3.4.

Перший максимум на СФ-кривих відповідає за формування кластерної структури АМС. Як видно з рис. 3.2, найкраще його помітно для сплавів, що містять Dy. Водночас другий (основний) та третій максимуми роздвоюються і виявляють тонку структуру, що вказує на формування мікронеоднорідностей в структурі ближнього порядку. Положення другого максимуму відповідає міжатомним відстаням в чистому Al. Однак його асиметричність свідчить про формування також зв'язків за типом бінарних інтерметалічних сполук РЗМ-Al та ПМ-Al. Зміна спостерігається і в ширині основного максимуму, що відображається на зростанні радіусу кореляції: L = 87,2 нм для $Al_{87}Gd_5Ni_8$ проти 82,6 нм для базового сплаву $Al_{87}Y_5Ni_8$ (див. табл. 3.1). Подібні зміни спостерігаються і для парних кореляційних функцій (рис. 3.3). Асиметрія максимуму вказує на

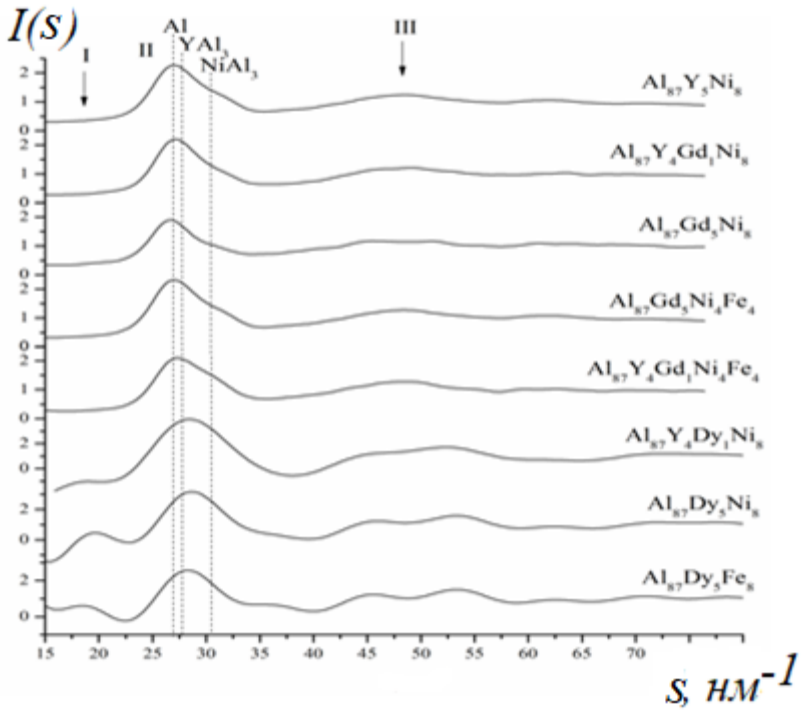


Рисунок 3.2 - Залежності структурних факторів від параметра *s* досліджених АМС (293 К). Штрихами (---) показано основні міжплощинні відстані, характерні для деяких інтерметалічних сполук та Al; I, II та III – перший, другий та третій максимум, відповідно [355, 356].

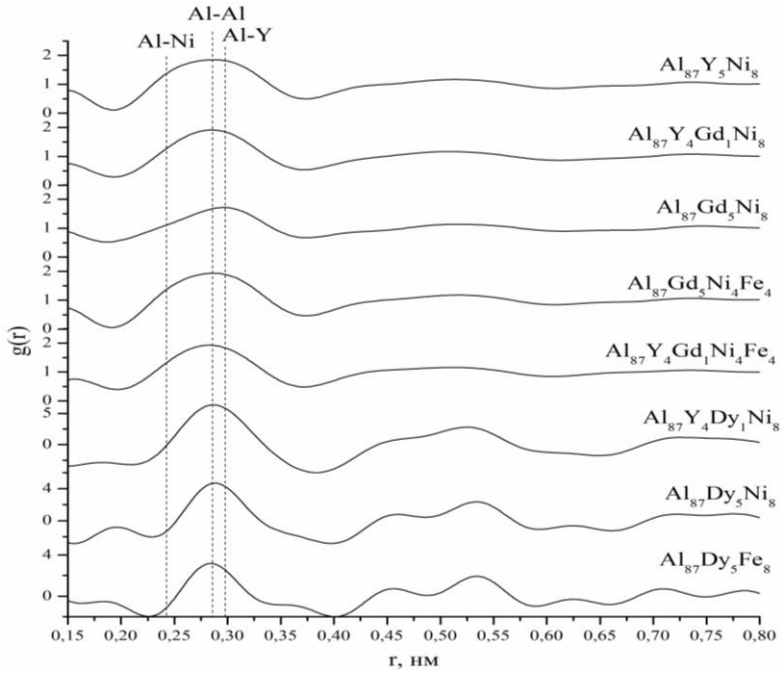


Рисунок 3.3 - Парні кореляційні функції досліджених АМС (293 К). Штрихами (---) показано найкоротші міжатомні відстані РЗМ-Al та ПМ-Al у структурах інтерметалічних сполук (див. таблицю 3.2) [355, 356].

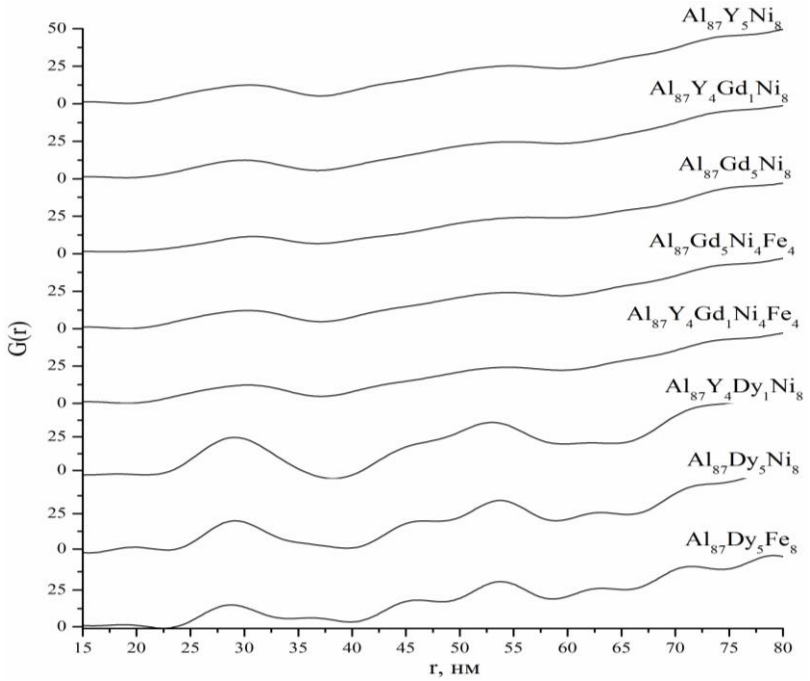


Рисунок 3.4 - Функції радіального розподілу атомів $G(r)$ досліджених АМС [355, 356].

формування ближнього порядку з утворенням зв'язків РЗМ-Al та (Ni, Fe)-Al. Дифузний максимум складається з яскраво виражених двох частин, що відповідають двом аморфним фазам з різними радіусами координаційних сфер. Оскільки в досліджуваній системі найбільший розмір мають атоми ітрію (радіус атома R_Y = 0,181 нм проти R_{Ni} = 0,124 нм та R_{Al} = 0,143 нм) [356], то очевидно, що дифузний пік на рис. 3.2 та рис. 3.3 відповідає аморфній фазі, збагаченій саме цим елементом.

Додатково, для підтвердження ближнього оточення атомів, проведено комп'ютерне моделювання профілю основного максимуму СФ методом розкладання його на лоренцівські складові за методикою, поданою у роботах [356, 357], а також здійснено їх аналіз з використанням характеристик різних атомних оточень в кристалічних Al та бінарних ІМС Al_3РЗМ, Al_3Ni та $Al_{13}Fe_4$ (табл. 3.2). З рисунку 3.5 видно, що максимум II СФ є суперпозицією кількох підмаксимумів, найбільший з яких відповідає розподілу атомів алюмінію, тоді як інші - хімічному ближньому порядку у інтерметалічних сполуках Al_3Ni та Al_3Y.

Таблиця 3.1 - Основні структурні характеристики алюмінієвих аморфних металевих сплавів: s_1, $I(s_1)$ та Δs_1 – положення, висота та півширина першого СФ-максимуму, відповідно; L_1 - розмір областей когерентного розсіювання; r_1 і $g(r_1)$ – положення та висота першого максимуму на ФРРА; R_1 та $R_{1,E}$ - радіуси першої координаційної сфери, визначений з функції розподілу атомної густини та розрахований за формулою Еренфеста ($R_{1,E} = 7{,}72/\Delta S_1$), відповідно; Z_1 - середнє КЧ, розраховане для першої координаційної сфери.

АМС	s_1, нм$^{-1}$	$I(s_1)$	Δs_1, нм$^{-1}$	L_1, нм$^{-1}$	r_1, нм	r_2/r_1	$g(r_1)$	R_1, нм	$R_{1,E}$, нм	Z_1
$Al_{87}Y_5Ni_8$	27,0	2,27	7,6	82,6	0,286	1.47	1,85	28,6	28,6	13,4
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	27,2	2,20	7,0	89,7	0,286	1.54	1,92	28,6	28,4	12,8
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	26,6	1,90	7,2	87,2	0,286	1.43	1,94	29,6	29,1	12,2
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	27,0	2,33	7,6	82,6	0,296	1.42	1,72	28,6	28,6	12,8
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$	27,4	2,10	7,8	80,5	0,282	1.53	1,93	28,2	28,2	12,7
$Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$	28,7	2,41	7,3	86,0	0,289	1.57	3,07	29,3	26,9	9,0
$Al_{87}Dy_5Ni_8$	29,0	2,24	7,5	83,7	0,291	1.57	2,71	29,4	26,6	10,7
$Al_{87}Dy_5Fe_8$	28,5	2,87	6,2	101	0,286	1.57	3,80	29,0	27,1	11,4

Таблиця 3.2 - Найкоротші міжатомні відстані, сума атомних радіусів атомів та величини прямих і обернених міжплощинних відстаней у кристалічній структурі алюмінію та деяких інтерметалічних сполук

Атоми	Найкоротші відстані в структурі ІМС, нм	Сума радіусів атомів, нм	d, нм	$2\pi/d$, нм$^{-1}$
Al-Al	0,286 (Al)	0,286	0,234	26,8
Al-Y	0,299 (Al_3Y)	0,324	0,227	27,7
Al-Gd	0,293 (Al_3Gd)	0,322	0,235	26,7
Al-Dy	0,296 (Al_3Dy)	0,318	0,238	26,4
Al-Ni	0,242 (Al_3Ni)	0,267	0,207	30,3
Al-Fe	0,246 ($Al_{13}Fe_4$)	0,267	0,210	29,9

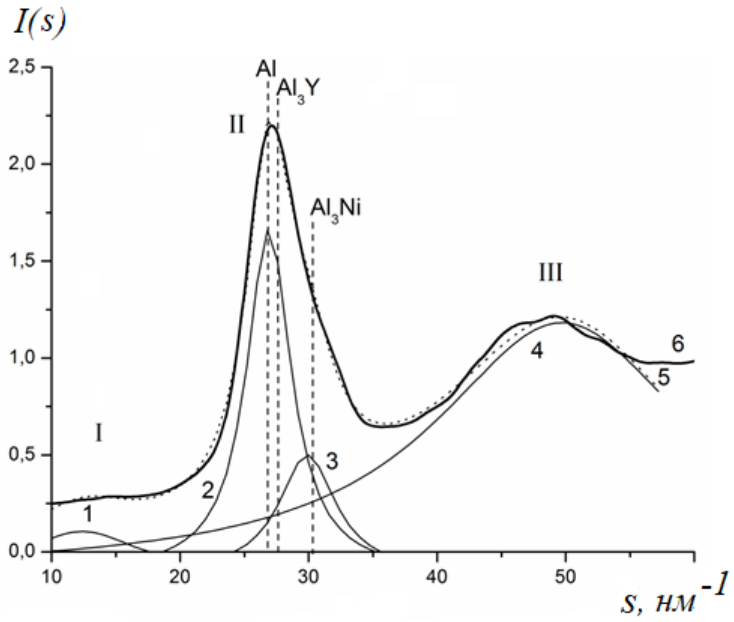


Рисунок 3.5 - Результати апроксимації Лоренца для СФ аморфного сплаву $Al_{87}Y_5Ni_8$: *1–4* – парціальні підмаксимуми; *5* – сумарна розрахована крива (·····); *6* – експериментальна крива. Вертикальними штриховими лініями (-----) показано основні міжплощинні відстані інтерметалічних сполук [361].

Перед-пік I (рис. 3.5) може бути свідченням формування кластерів, розміри яких перевищують радіус першої координаційної сфери атомів Al і, як вказують автори [361], інтенсивність перед-піка зростає зі збільшенням вмісту

РЗМ та формуванням кластерів Al-РЗМ, в яких великі атоми рідкісноземельних елементів не перебувають у безпосередньому контакті один з одним. Водночас наявність «плеча» III, ймовірно, зумовлено ближнім впорядкуванням атомів ПМ [361].

Заміна Y на Gd в базовому аморфному сплаві викликає зміну деяких структурних характеристик. Зокрема, положення першого максимуму на СФ-кривій зсувається до менших значень хвильового вектора, що в реальному просторі відповідає зростанню відстані до найближчих атомів (рис. 3.2, криві *2* та *3*). Зменшення ж висоти основного максимуму вказує на те, що введення атомів Gd приводять до розвпорядкування в аморфному металевому сплаві.

Трансформація структури також простежується і на парних кореляційних функціях (рис. 3.3). Зокрема, спостерігається зсув положення основного максимуму r_1 функції $g(r)$ до більших міжатомних відстаней (табл. 3.1). Незначна симетризація цього максимуму вказує на зростання ступеня топологічного впорядкування (рис. 3.3), зумовленого утворенням невпорядкованих атомних кластерів.

У випадку аморфного сплаву $Al_{87}Y_5Ni_8$ параметр r_1, оцінений з експериментальної функції $g(r)$ (рис. 3.3, крива *1*) ідентичний значенню, розрахованому за формулою Еренфеста (табл. 3.1). Водночас, для сплаву з Gd ці значення дещо відрізняються. Крім того, середнє координаційне число для $Al_{87}Gd_5Ni_8$ є також менше, що свідчить про зростання ступеня мікронеоднорідності для ближнього порядку цього сплаву.

Для сплаву із частковою заміною Y на Gd ($Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$) особливості СФ залишаються такими ж як для вихідного сплаву $Al_{87}Y_5Ni_8$, однак його параметри відрізняються від аналогічних параметрів для базового сплаву. Зокрема, значення s_1 зростає, а параметри $I(s_1)$ і Δs_1 зменшуються, однак величини r_1 та R_1 залишились без змін (табл. 3.1). Таким чином, при незначній зміні середньої міжатомної відстані і кількості найближчих сусідів відбувається зростання розмірів структурних одиниць.

Заміна атомів 3*d*-елементів (Ni на Fe) у сплаві $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ також не

призводить до значних змін профілю СФ. Спостерігається незначний зсув положення основного максимуму до більших значень хвильового вектора і зменшення його висоти. При цьому півширина максимуму зростає, що вказує на зменшення радіуса кореляції. Це дозволяє припустити, що Fe слабше взаємодіє з атомами Al, результатом чого є зменшення ступеня хімічної впорядкованості, а значить, і розміру структурних одиниць аморфного сплаву [355–357].

Водночас, при повному заміщенні Y атомами Gd (сплав $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$) зміна структурних параметрів вказує на деяке зростання ступеня топологічного і хімічного впорядкування (табл. 3.1). Експериментальне значення радіуса координаційної сфери співпадає зі значенням, розрахованим за формулою Еренфеста. Це свідчить про збільшення щільності атомного упакування, яке відбувається за рахунок заміни атомів нікелю атомами заліза, і може бути частково компенсоване шляхом заміни Y на Gd.

Як видно з таблиці 3.1, заміна Y на Gd ($Al_{87}Y_5Ni_8 \rightarrow Al_{87}Gd_5Ni_8$) викликає зсув положення максимуму СФ в бік менших значень. Однак повна заміна Y на Dy ($Al_{87}Y_5Ni_8 \rightarrow Al_{87}Dy_5Ni_8$) викликає протилежний ефект: СФ-максимум зсувається в сторону більш високих значень, що відповідає зменшенню відстані до сусідніх атомів. Цікаво відзначити, що положення максимуму (радіус першої координаційної сфери) на кривих $g(r)$ зсувається в сторону більш високих значень. Висота максимуму СФ зменшується із заміною Y на Dy (сплави $Al_{87}Y_5Ni_8 \rightarrow Al_{87}Dy_5Ni_8$) і залишається майже такою ж при заміні Y на Gd ($Al_{87}Y_5Ni_8 \rightarrow Al_{87}Gd_5Ni_8$), що вказує на відсутність яких-небудь змін у впорядкуванні атомів. Такий же ефект заміщення Y на Dy можна спостерігати при порівнянні інших характеристик сплавів $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ та $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$. Положення та висота СФ-максимумів зсуваються в сторону більших значень, що відповідає зростанню ступеня локального впорядкування. Тобто, додавання Dy, подібно як і Gd, призводить до збільшення ступеня локального атомного впорядкування аморфного сплаву.

Як видно з таблиці 3.1, значення радіусу першої координаційній сфери, розраховане за формулою Еренфеста ($R_{1,E}$), для сплавів з Dy є явно нижче, ніж

отримані експериментально (R_1). Ці результати вказують на те, що АМС із Dy володіють меншою щільністю атомної упаковки (більшим вмістом вільного об'єму), ніж інші досліджувані сплави. Це припущення може бути підтверджено також нижчим координаційним числом для першої координаційної сфери (Z_1) і незначним зростанням розміру областей когерентного розсіювання (L_1) для цих сплавів.

Часткове заміщення Ni на Fe в аморфних сплавах з Y і Gd ($Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ → $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$) викликає невелике зміщення максимуму СФ в бік вищих значень і зменшення його висоти. Це означає невелике зниження локального впорядкування із зменшенням відстані між сусідніми атомами. Розмір областей когерентного розсіювання також зменшується (збільшення Δs_1). Радіуси першої координаційної сфери, розрахованої за формулою Еренфеста ($R_{1,E}$) і отримані експериментально (R_1), близькі між собою, що вказує на високу щільність упаковки атомів. Часткове заміщення Ni на Fe у сплаві, що містить Gd ($Al_{87}Gd_5Ni_8$ → $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$) викликає зсув СФ-максимуму в бік високих значень, що вказує на зменшення відстані між атомами. Його висота для цього сплаву збільшується, тобто локальне впорядкування зростає. Крім того, півширина СФ також збільшується, що відповідає зменшенню областей когерентного розсіювання. Радіуси R_1 і $R_{1,E}$ близькі один до одного, що вказує на високу щільність упаковки атомів. Високе значення середнього координаційного числа також підтверджує цей висновок.

Для аморфних сплавів, що містять Dy ($Al_{87}Dy_5Ni_8$ → $Al_{87}Dy_5Fe_8$), заміна Ni на Fe приводить до зменшення півширини СФ-максимуму і зсуває його положення в бік менших значень. Водночас збільшення висоти СФ-максимуму вказує на зростання локального впорядкування і збільшення областей когерентного розсіяння. Цей сплав характеризується також нижчим значенням середнього координаційного числа (Z). Середній розмір областей когерентного розсіювання для цього АМА набагато вищий, ніж для інших аморфних сплавів. Значення R_1 і $R_{1,E}$ відрізняються один від одного, що свідчить про зменшення щільності атомної укладки.

3.2 Температурноініційовані зміни ближнього порядку на прикладі аморфного сплаву $Al_{87}Ni_8РЗМ_5$, де РЗМ ≡ Y або Dy [356–360]

Рідкісноземельні метали та їх сплави завжди були об'єктами підвищеної уваги дослідників завдяки їх унікальним фізичним і, в першу чергу, магнітними властивостями. Останнім часом широке застосування в промисловості знаходять сплави алюмінію з РЗМ. Вони використовуються як матеріали для розробок різних видів твердого палива і як основа для виробництва тонкоплівкових транзисторів, які застосовуються в рідкокристалічних моніторах. Крім того, в сучасній мікроелектроніці сплави РЗМ з алюмінієм все частіше застосовуються в аморфному стані як високорезистивні матеріали.

Традиційно вважається, що 4*f*-рівень в атомах РЗМ лежить суттєво нижче рівня Фермі і *f*-електрони не беруть участь в утворенні хімічних зв'язків. Як наслідок, в сплавах з іншими металами рідкісноземельні елементи існують у вигляді іонів $РЗМ^{3+}$ або $РЗМ^{2+}$, мають таке ж значення ефективного магнітного моменту, як і атом РЗМ [361–363]. У той же час, наявні експериментальні дані щодо ряду фізичних властивостей (в'язкості, поверхневого натягу, електроопору) дозволяють зробити висновок про те, що розплави Al-РЗМ є істотно мікронеоднорідними системами і в них, окрім алюмінієвої матриці, присутні комплекси, збагачені РЗМ (складу $Al_xРЗМ_y$). Наявність таких комплексів має позначитися на магнітних властивостях об'єктів, хоча систематичних досліджень їхньої магнітної сприйнятливості дотепер проведено не було.

Відповідно до сучасних уявлень, склоутворення з розплавів металів різної природи безпосередньо пов'язане з взаємодією компонентів. Однак точні критерії схильності розплаву до аморфізації, що враховують хімічну взаємодію між атомами алюмінію і РЗМ, на сьогодні відсутні. Слід зазначити, що взаємодія компонентів стає ймовірнішою внаслідок температурного впливу. Тому актуальним є дослідження структурних змін АМС системи Al-РЗМ-Ni при нагріванні до температури кристалізації.

3.2.1 Аморфний сплав $Al_{87}Ni_8Y_5$ [357, 358]

Процеси структурування через стадії кластероутворення та нанокристалізацію проаналізовано на прикладі АМС $Al_{87}Ni_8Y_5$. Експериментальні криві інтенсивності дифракції Х-променів цим аморфним сплавом, отримано в температурному інтервалі 293–433 К (рис. 3.6, *а*) за постійної швидкості нагріву (див. розділ 2.2.2). Характерною їх особливістю є асиметрія головних максимумів, що свідчить про мікронеоднорідну будову аморфного сплаву та формування мікрообластей з різним типом ближнього упорядкування [356, 357, 364].

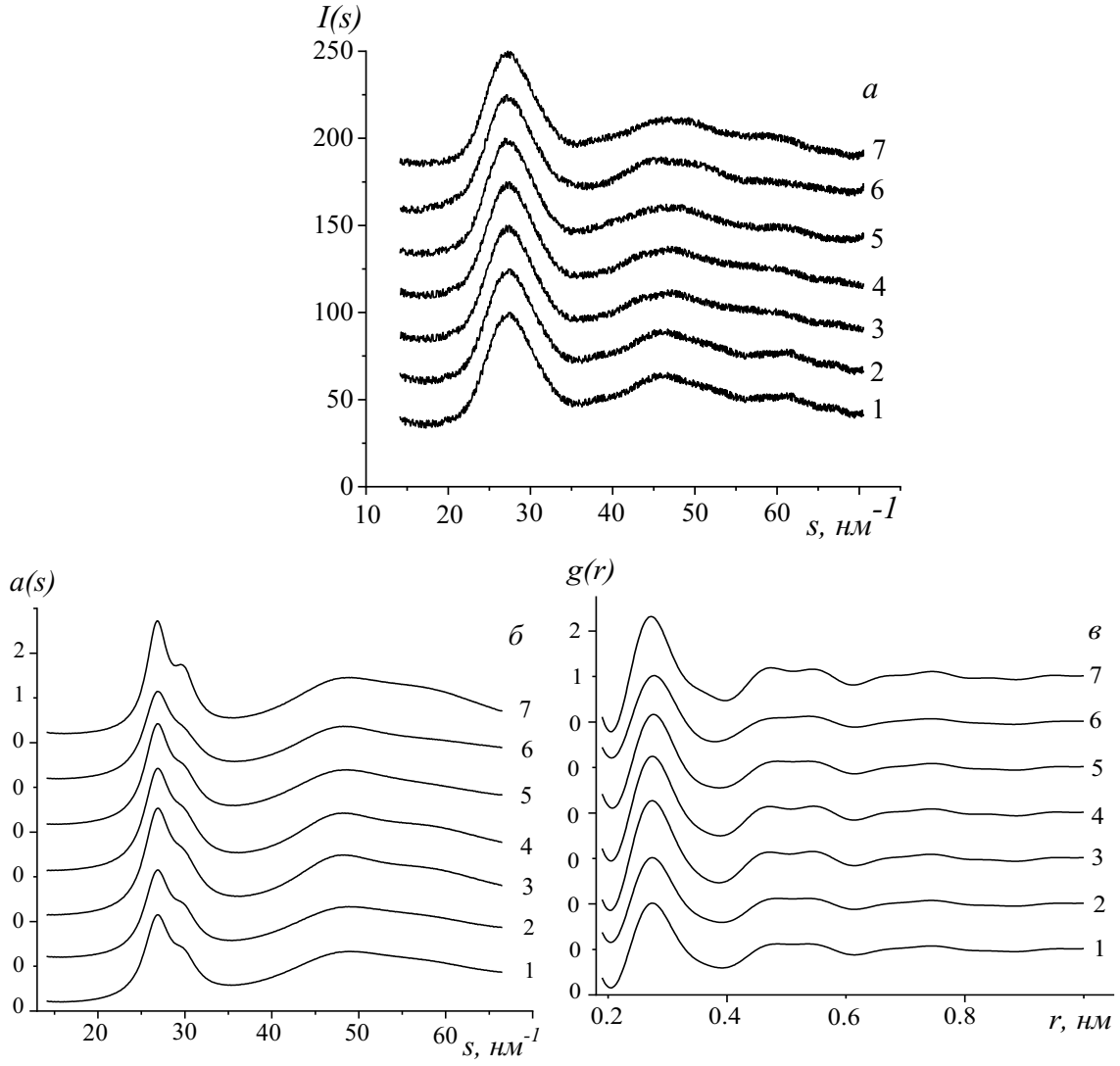


Рисунок 3.6 - Криві інтенсивності розсіювання (*а*), структурні фактори (*б*) та парні кореляційні функції розподілу атомів (*в*) вихідного аморфного сплаву $Al_{87}Ni_8Y_5$ за різних температур нагріву, К: *1* – 293, *2* – 323, *3* – 348, *4* – 373, *5* – 393, *6* – 413, *7* – 433

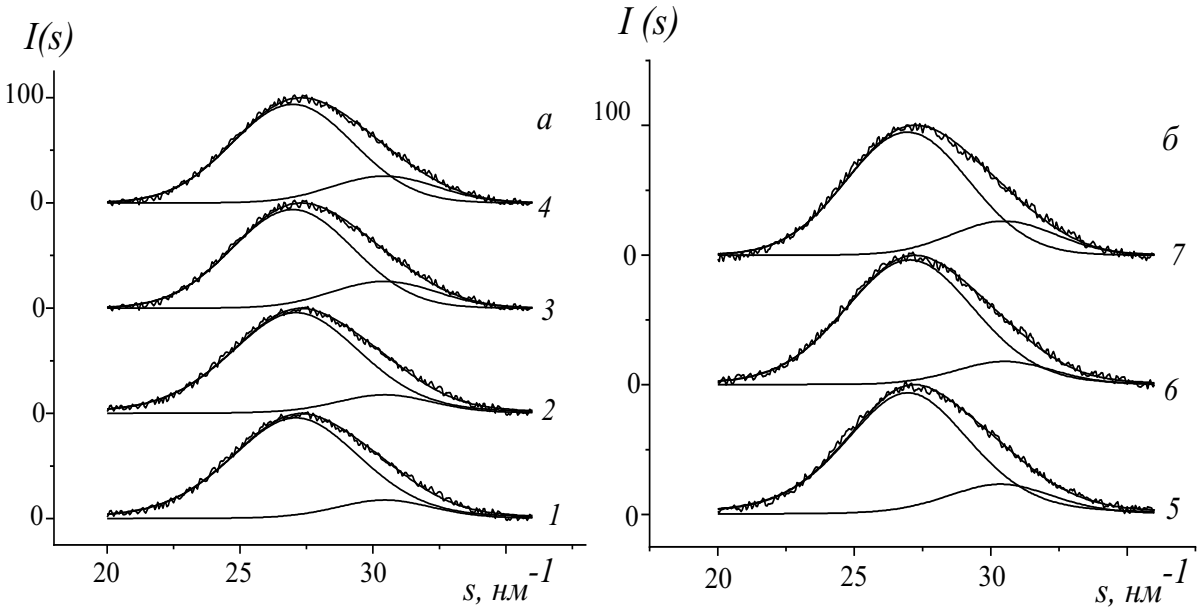


Рисунок 3.7 – Еволюція профілю головного максимуму структурного фактора аморфного сплаву $Al_{87}Ni_8Y_5$ під час його нагріву до температур, К: *1* – 293, *2* – 323, *3* – 348, *4* – 373, *5* – 393, *6* – 413, *7* – 433

З кривих інтенсивності розсіювання $I(s)$ розраховано структурні фактори та парні функції атомного розподілу (рис. 3.6, *б* та *в*). В свою чергу, на основі аналізу профілів головних максимумів кривих інтенсивності розсіювання $I(s)$ отримано значення структурних параметрів аморфного сплаву $Al_{87}Ni_8Y_5$ (табл. 3.3). Проведено розклад кривих інтенсивності розсіювання на симетричні гаусові складові (рис. 3.7). Положення головних максимумів кривих $I(s)$, які локалізовані при $s = 27{,}1$ нм$^{-1}$, відповідає чистому Al, тоді як наплив при $s = 30{,}4$ нм$^{-1}$, висота якого зростає зі збільшенням температури, зумовлена дифракцією на мікрообластях з ближнім порядком типу Al_3Ni (рис. 3.6, *б*, *в*).

Результати аналізу парних функцій атомного розподілу аморфного сплаву $Al_{87}Ni_8Y_5$ наведено в табл. 3.3. Слід відмітити, що в область головного максимуму кривих $g(r)$ потрапляють міжатомні віддалі $r_{Al–Al}$ (0,286 нм) та $r_{Al–Ni}$ (0,268 нм). Окрім того, зі зростанням температури спостерігається зміщення положень обох індивідуальних максимумів в сторону зменшення міжатомної віддалі порівняно з чистим Al, що свідчить про наявність хімічного упорядкування в досліджуваному аморфному сплаві.

Таблиця 3.3 - Параметри структурного фактора аморфного сплаву $Al_{87}Ni_8Y_5$: s_1 та s_2– положення першого та другого індивідуального максимуму СФ, відповідно; L_1 - розмір областей когерентного розсіювання; r_1, r_2, r_3 - радіус першої, другої та третьої координаційної сфери, визначений з функції розподілу атомної густини; X_1 та X_2 - частка аморфної та кристалічної фази, відповідно; Z_s та Z_m, – координаційні числа, які обчислено за симетричним виділенням головного максимуму ФРРА та шляхом розрахунку площі під головним максимумом функції $g(r)$, відповідно

T, K	s_1, *нм*$^{-1}$	s_2, *нм*$^{-1}$	L_1, *нм*	L_2, *нм*	X_1	X_2	r_1, *нм*	r_2, *нм*	r_3,*нм*	r_2/r_1	r_3/r_1	$g(r_1)$	Z_s	Z_m
293	27,1	30,4	1,1	1,5	0,88	0,12	0,271	0,469	0,536	1,73	1,98	2,02	8,1	12,4
323	27,1	30,4	1,1	1,5	0,87	0,13	0,273	0,467	0,536	1,71	1,96	2,02	8,9	12,2
348	27,0	30,4	1,2	1,4	0,81	0,19	0,274	0,458	0,535	1,67	1,95	2,27	8,2	12,3
373	26,9	30,4	1,2	1,4	0,81	0,19	0,275	0,459	0,546	1,67	1,99	2,24	8,3	12,2
393	26,8	30,3	1,2	1,4	0,83	0,17	0,276	0,457	0,538	1,66	1,95	2,16	8,6	11,5
413	26,0	30,2	1,1	1,5	0,87	0,13	0,277	0,455	0,536	1,64	1,94	2,02	9,2	11,5
433	26,6	29,8	1,1	1,4	0,81	0,19	0,277	0,458	0,544	1,65	1,96	2,32	7,6	13,1

Водночас, координаційні числа Z_s та Z_m, які обчислено за симетричним виділенням головного максимуму ФРРА та шляхом розрахунку площі під головним максимумом функції $g(r)$, відповідно, суттєво відрізняються, що, на нашу думку, зумовлено наявністю мікрообластей з різним типом ближнього упорядкування. Отримане значення координаційного числа $Z_s \approx$ 8-9 характерне для координації атомів по типу хімічної сполуки Al_3Ni, а значення $Z_m \approx$ 12–13 свідчить про формування мікрообластей з ближнім упорядкуванням на основі ГЦК-ґратки алюмінію [356].

За результатами високотемпературних Х-променевих досліджень встановлено, що на першій стадії кристалізації аморфного сплаву $Al_{87}Ni_8Y_5$ має місце формування первинних нанокристалів Al, розподілених в аморфній фазі. Як ілюструє рис. 3.8, на дифракційних кривих $I(s)$, отриманих при T=483 К, на фоні дифузних максимумів від аморфної фази ідентифіковано дифракційні рефлекси (111), (200), (220), (311) та (222) ГЦК-ґратки алюмінію. Підвищення температури призводить до збільшення їх інтегральних інтенсивностей та зменшення півширин, що свідчить про збільшення розмірів нанокристалів Al та їх об'ємної частки в зразку.

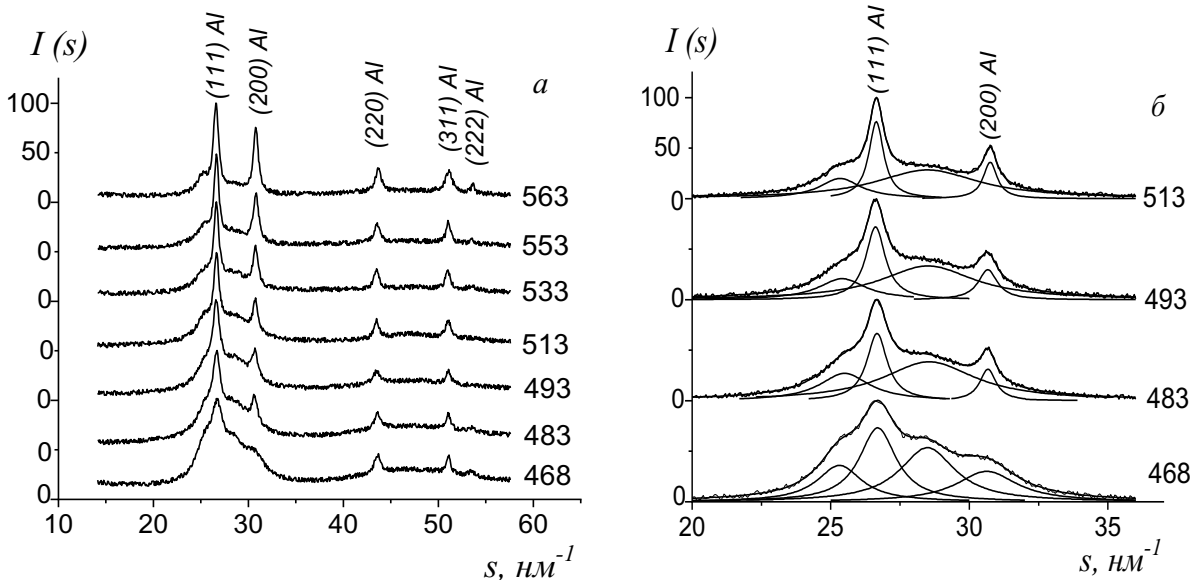


Рисунок 3.8 - Еволюція дифракційних кривих (*а*) та профільний аналіз основних рефлексів (*б*) під час первинної кристалізації аморфно-кристалічного сплаву $Al_{87}Ni_8Y_5$ в температурному інтервалі 468–563 К

Профільний аналіз дифрактограм (рис. 3.8, *б*) свідчить, що окрім дифракційних рефлесів (111) та (200) алюмінію спостерігаються дифузні гало, зумовлені розсіянням від аморфних фаз різного хімічного складу ($A\Phi_1$ та $A\Phi_2$). Результати розрахунку структурних параметрів аморфно-кристалічного сплаву $Al_{87}Ni_8Y_5$ узагальнено в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Еволюція структурних параметрів аморфно-кристалічного сплаву $Al_{87}Ni_8Y_5$ під час його нагрівання в інтервалі температур 488–583 К: *s* – положення першого максимуму СФ; *r* - радіус першої координаційної сфери, визначений з функції розподілу атомної густини; *L* - розмір областей когерентного розсіювання; *X* - частка аморфної та кристалічної фази

T, К	*s*, нм$^{-1}$	*r*, нм	*L*, нм	*X*	Фаза
488	25,3	0,305	3,2	0,35	$A\Phi_1$
	26,7	0,288	3,9	0,17	*Al*
	28,5	0,270	2,6	0,48	$A\Phi_2$
503	25,5	0,302	2,9	0,19	$A\Phi_1$
	26,7	0,288	7,1	0,30	*Al*
	28,5	0,270	1,5	0,51	$A\Phi_2$
513	25,4	0,303	3,0	0,16	$A\Phi_1$
	26,6	0,289	7,4	0,34	*Al*
	28,5	0,285	1,5	0,50	$A\Phi_2$
533	25,3	0,304	3,4	0,13	$A\Phi_1$
	26,6	0,289	9,7	0,41	*Al*
	28,5	0,270	1,4	0,46	$A\Phi_2$
553	25,3	0,304	3,0	0,17	$A\Phi_1$
	26,6	0,289	10,1	0,46	*Al*
	28,5	0,270	1,8	0,37	$A\Phi_2$
573	25,4	0,303	2,8	0,23	$A\Phi_1$
	26,6	0,289	10,8	0,57	*Al*
	28,5	0,270	2,4	0,20	$A\Phi_2$
583	25,1	0,308	4,6	0,15	$A\Phi_1$
	26,6	0,289	11,8	0,74	*Al*
	28,5	0,270	3,4	0,11	$A\Phi_2$

Положення дифузного максимума аморфної фази $А\Phi_1$ ($s = 25{,}3$ нм$^{-1}$) зміщене в область менших значень s відносно рефлекса (111) Al та відповідає середній міжатомній відстані $r = 0{,}303$ нм. Враховуючи, що атомні діаметри Al та Y становлять 0,286 та 0,360 нм, відповідно, можна вважати, що поява цього дифузійного максимуму зумовлена розсіюванням на мікроугрупуваннях, збагачених атомами ітрію. Слід відмітити, що у вказаному інтервалі s виявляються інтенсивні рефлекси сполуки Al_3Y [357]. Водночас, дифузійний максимум аморфної фази $А\Phi_1$ локалізований при $s = 28{,}5$ нм$^{-1}$, що, в свою чергу, відповідає міжатомній відстані $r = 0{,}270$ нм та, очевидно, зумовлений розсіянням на мікрообластях збагачених атомами Ni.

Як свідчать результати наведені в табл. 3.4, середній розмір нанокристалів Al під час відпалу змінюється в межах 4–12 нм. Найбільш інтенсивний ріст зерен спостерігається в температурних інтервалах 488–503 та 553–583 К, тоді як в інтервалі 503–553 К ріст розмірів нанокристалів Al суттєво уповільнюється. Окрім того, з підвищенням температури вміст обох аморфних фаз зменшується. При цьому відбувається перерозподіл інтенсивностей між аморфними фазами, а саме зростає відносний вклад в розсіяння мікрообластями, збагаченими атомами Y. Ґрунтуючись на отриманих результатах, можна припустити, що зменшення швидкості росту первинних нанозерен Al в інтервалі температур 503–553 К зумовлене формуванням дифузійних областей збагачених атомами Y, що відбувається в результаті першочергової кристалізації $А\Phi_1$. Оскільки атомний діаметр $d_Y > d_{Al}$, то присутність атомів Y уповільнює дифузію атомів Al, тим самим обмежуючи розміри нанозерен первинної фази, що узгоджується з літературними даними [364]. За $T > 553$ К починає різко зменшуватися вміст $А\Phi_2$, що йприводить до пришвидшення росту нанокристалів Al.

Підтвердженням такого висновку є зафіксовані рефлекси інтерметалічних сполук $Al_{23}Ni_6Y_4$ та Al_3Ni (див. рис. 3.9), утворення яких відбувається при досягненні температур 573 та 673 К, відповідно. Отже, зростання температури до 573 К не викликає змін фазового складу сплаву $Al_{87}Y_5Ni_8$, проте супроводжується збільшенням інтенсивності та зменшенням напівширини дифракційних

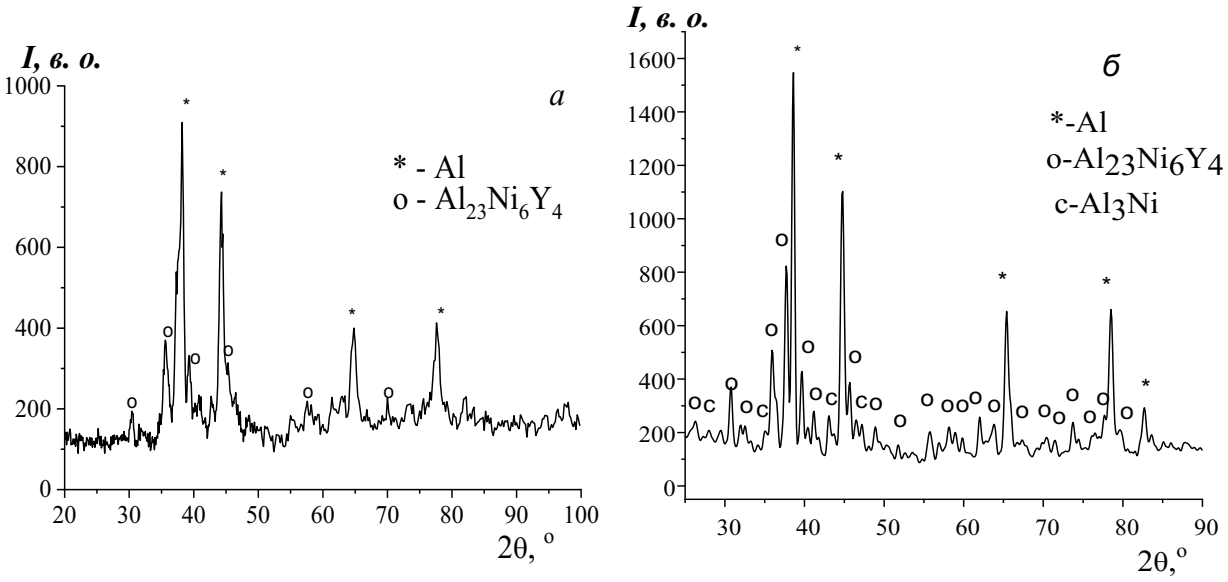


Рисунок 3.9 – Х-променеві дифрактограми АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ після нагрівання до 573 (*а*) та 673 К (*б*) [357]

максимумів Al. Лише при $T > 573$ К, одночасно з ростом кристалів Al, виникають спочатку дифракційні рефлекси сполуки $Al_{23}Ni_6Y_4$, а потім Al_3Ni. Отриманий результат вказує на кооперативний ріст кристалітів цих фаз, що є характерним для евтектичного механізму перетворення:

$$A\Phi_1 \rightarrow Al + Al_{23}Ni_6Y_4;$$

$$A\Phi_2 \rightarrow Al + Al_3Ni,$$

або загалом

$$A\Phi_1 + A\Phi_2 \rightarrow Al + Al_{23}Ni_6Y_4 + Al_3Ni.$$

Тож можна стверджувати, що в процесі кристалізації аморфні фази $A\Phi_1$ та $A\Phi_2$ розпадаються з утворенням рівноважних хімічних сполук $Al_{23}Ni_6Y_4$ та Al_3Ni, відповідно [357, 363].

3.2.2 Аморфний сплав $Al_{87}Ni_8Dy_5$ [359, 360].

Дифракційні спектри досліджуваного АМС $Al_{87}Ni_8Dy_5$ наведено на рис. 3.10. Спостерігається дифузний розподіл інтенсивності дифракційних максимумів, що є характерним для аморфного стану речовини. При цьому аморфна фаза $Al_{87}Ni_8Dy_5$ залишається термічно стійкою до Т=398 К. Особливістю наве-

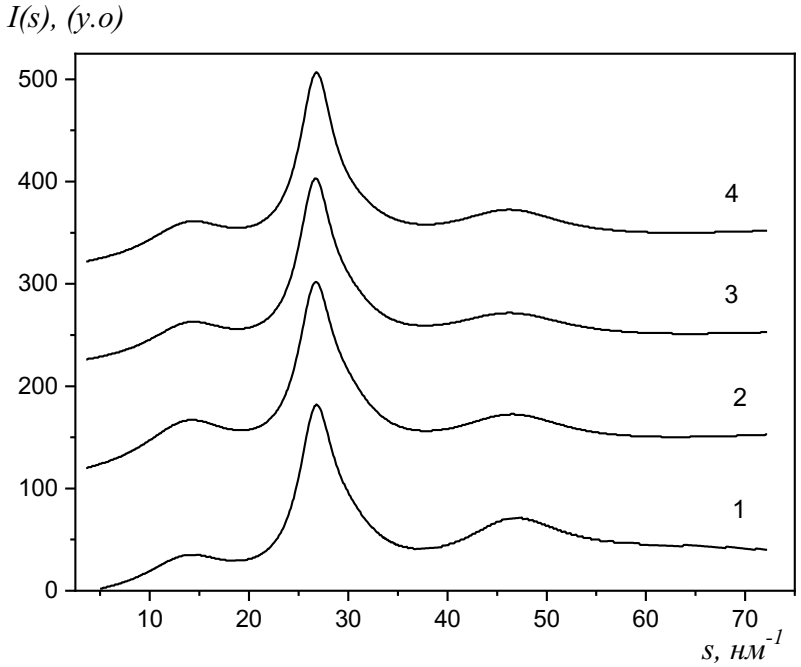


Рисунок 3.10 - Криві інтенсивності розсіювання Х-променів аморфним сплавом $Al_{87}Ni_8Dy_5$ за різних температур, К: 1 - 293, 2 - 348, 3 - 373, 4 - 398.

дених кривих (рис. 3.10) є, насамперед, наявність в ділянці малих кутів розсіювання (10–15 $нм^{-1}$) додаткового дифузного максимуму, невластивого для типових невпорядкованих сплавів (розплави металів, аморфні сплави Fe-Si-B та інші). Окрім того, для наведених кривих є характерна асиметрична форма головного максимуму, що проявляється у формуванні напливу зі сторони більших кутів розсіяння.

Детальніший аналіз профілів максимумів на кривих інтенсивності в діапазоні 5–40 $нм^{-1}$ показав, що вони є суперпозицією трьох сигналів, кожен з яких був апроксимований функцією Лоренца. Як свідчить рис. 3.11, спостерігається задовільне узгодження експериментальних та модельних кривих інтенсивності. В таблиці 3.5 наведені результати проведеного аналізу. Значення s_o, s_1 та s_2 відповідають положенням максимумів перед-піку (додаткового максимуму), положенню головного максимуму та напливу, відповідно. Відомо, що для невпорядкованих сплавів справджується формула Еренфеста, яка дозволяє безпосередньо з кривих інтенсивності визначати середні міжатомні відстані за положенням цих максимумів. Результати таких розрахунків показали, що за

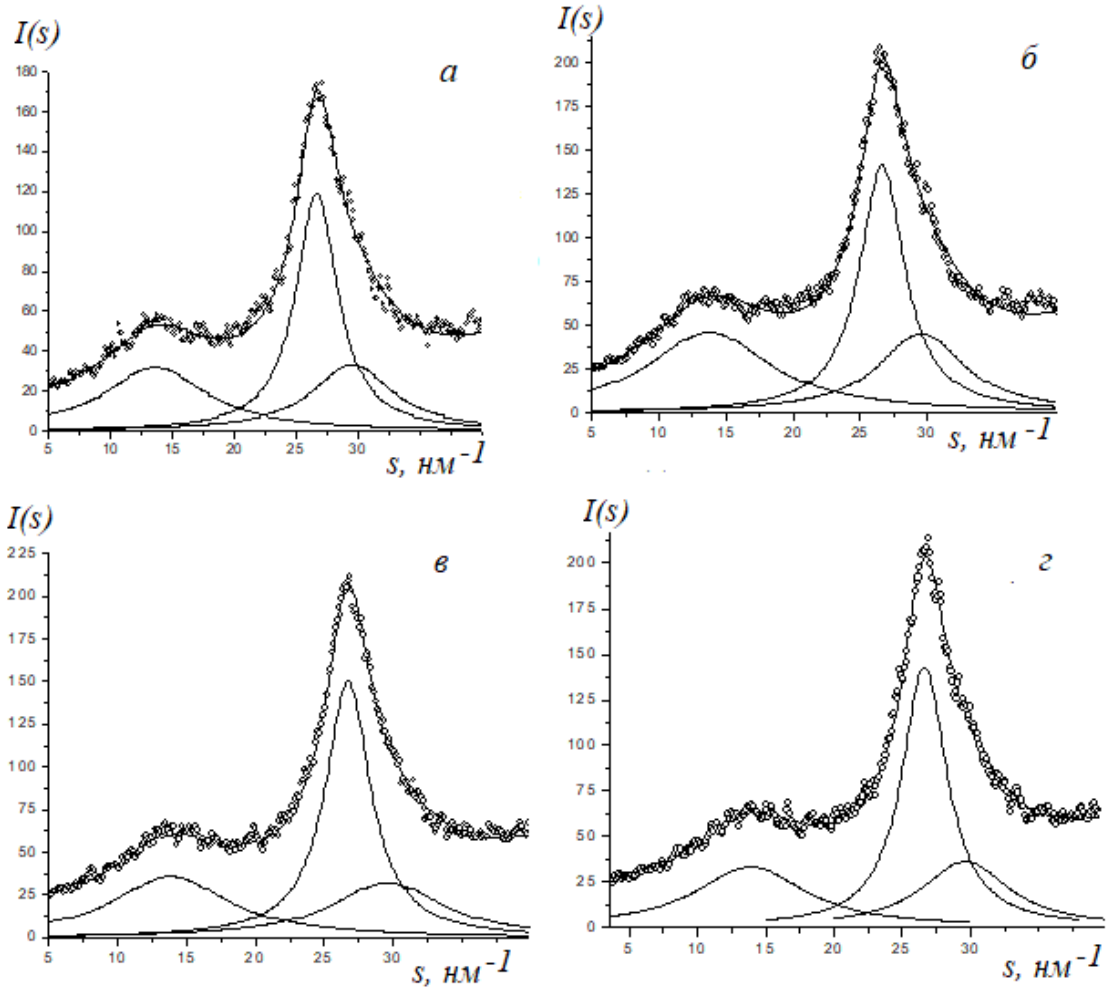


Рисунок 3.11 - Результати розкладу кривих інтенсивності розсіяння аморфного сплаву $Al_{87}Ni_8Dy_5$ за температур, К: *а* – 293, *б* – 348, *в* – 373, *г* – 398 (○ – експериментальні точки, ▬ – модельна крива)

кімнатної температури положенню головного максимуму відповідає значення $r_1 = 0{,}289$ нм, яке є досить близьким до міжатомної відстані в рідкому Al [364], тоді як напливу на головному максимумі - міжатомна відстань $r_2 = 0{,}257$ нм. Порівняння атомних радіусів компонентів сплаву (R_{Al}=0,143 нм, R_{Ni}=0,125 нм, R_{Dy}=0,180 нм) свідчить, що відстань r_2 є дещо меншою за суму радіусів атомів Al та Ni (0,268 нм), а значить поява напливу на головному максимумі може бути зумовлена розсіянням на областях, у яких має місце взаємодія атомів Al та Ni. Тож можна вважати, що сплав $Al_{87}Ni_8Dy_5$ характеризується мікронеоднорідною будовою, що виявляється у формуванні хімічно упорядкованих областей, розподілених в аморфній матриці.

Таблиця 3.5 - Зміна з температурою структурних параметрів аморфного сплаву $Al_{87}Ni_8Dy_5$: s_0, s_1 та s_2 відповідають положенням на кривих інтенсивності розсіяння максимумів перед-піку (додаткового максимуму), головного максимуму та напливу, відповідно; $R_{1,E}$ - радіус першої координаційної сфери, визначений з функції розподілу атомної густини та розрахований за формулою Еренфеста, r_1 і r_2 – положення першого та другого максимуму на ФРРА

T, K	s_0, нм$^{-1}$	s_1, нм$^{-1}$	s_2, нм$^{-1}$	R_{1E}, нм	r_1, нм	r_2, нм
293	13,83	26,75	30,05	0,555	0,289	0,257
348	13,55	26,70	29,80	0,570	0,290	0,257
373	13,80	26,75	29,85	0,560	0,289	0,259
398	13,80	26,65	29,65	0,560	0,290	0,260

Поява перед-піку на дифракційних кривих викликана формуванням так званого проміжного порядку. Такий тип упорядкування зустрічається в цілому ряді аморфних сплавів Al-ПМ-Y [365]. Положення пре-піку відповідає середній відстані R = 0,555 нм і зумовлене кореляцією положень атомів на відстанях, які значно перевищують міжатомні відстані, характерні для ближнього порядку. Можна припустити, що поява даного максимуму зумовлена кореляцією в розміщенні атомів Dy в топологічно невпорядкованій аморфній матриці, що може бути наслідком формування кластерів з переважаючою взаємодією атомів Al та Dy. Зокрема, значення R задовільно узгоджується з відстанню між атомами Dy, що знаходяться в контакті з парою атомів Al (рис. 3.12). В даному випадку

$$R_{Dy-Dy} = 2\sqrt{(R_{Dy-Al})^2 + (\frac{R_{Al-Al}}{2})^2} \approx 0,580\ нм$$

Такий результат є достатньо близьким до експериментального значення R =

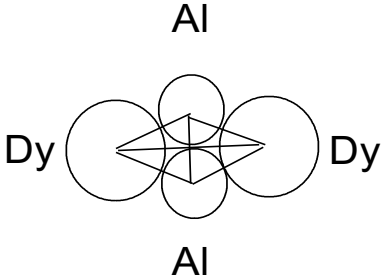


Рисунок 3.12 - Схематичне зображення взаємного розміщення атомів Al та Dy у кластері.

0,555 нм та добре узгоджується з літературними даними. Зокрема, в роботі [259] зазначалося, що оскільки аморфні сплави на основі алюмінію зазвичай містять дуже багато алюмінію, розчинені атоми перехідного і редкоземельного компонента як сусідів можуть мати тільки атоми алюмінію. За Х-променевими даними довжина зв'язку Al–ПМ менша за суму радіусів цих атомів, що вказує на гібридизацію електронних орбіталей [270]. Водночас довжина зв'язків в парі Al–РЗМ близька до суми радіусів цих атомів.

Таким чином, в парах Al-ПМ існують певні електронні взаємодії, в той час як між атомами Al та РЗМ спостерігається типовий металічний зв'язок. Егамі [96] вважає, що сильна ковалентна взаємодія, наприклад, в парах Al–Fe зумовлена гібридизацією 3*d*-електронів Fe з *sp*-електронами Al. Подібне скорочення довжини зв'язку типово для АМС систем Al–(Fe, Co, Ni, Cu)–(Y, La, Ce, Sm, Gd, Tb, Dy) [101].

3.2.3 Кінетика кристалізації аморфного сплаву $Al_{87}Ni_8Dy_5$ за температур понад 418 К [359, 361]

З метою дослідження кінетики кристалізації АМС $Al_{87}Ni_8Dy_5$ було отримано дифрактограми під час його нагрівання в інтервалі температур 418–578 К (рис. 3.13). Як свідчить присутність на фоні дифузного гало чітких дифракційних максимумів (111) та (200) Al, за $T > 418$ К спостерігається виділення з аморфної матриці первинних нанокристалів Al. З підвищенням температури інтенсивність цих рефлексів Al, зростає що свідчить про збільшення об'ємної частки нанокристалічної фази. Нанокомпозитна структура залишається термічно стійкою при нагріванні до $T = 578$ К. При цьому, внаслідок виділення нанокристалів Al, залишкова аморфна фаза збагачується атомами легуючих компонентів (Ni, Dy). Окремо слід зазначити, що на отриманих дифракційних кривих відсутні перед-піки (рис. 3.11), характерні для цього сплаву за температур 298–398 К. На нашу думку це є свідченням того, що має місце руйнування кластерів, збагачених Dy.

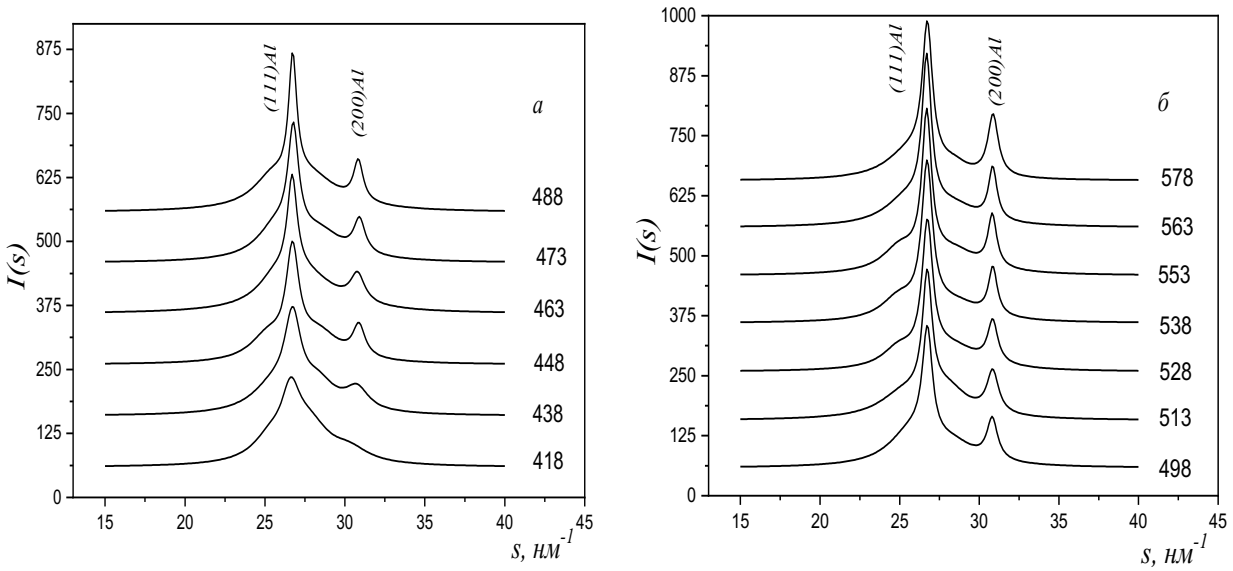


Рисунок 3.13 - Дифракційні спектри сплаву $Al_{87}Ni_8Dy_5$ в інтервалах температур 418–488 (*а*) та 498–578 К (*б*)

З метою детальнішого вивчення процесу первинної кристалізації, криві інтенсивності, наведені на рис. 3.13, було розділено на індивідуальні смуги, які було апроксимовано функцією Лоренца (рис. 3.14). Результати свідчать, що криві інтенсивності в інтервалі s = 20–35 нм$^{-1}$ можуть бути представлені у вигляді суперпозиції 4 рефлексів з положенням максимумів при s_1 = 25,6; s_2 = 26,7; s_3 = 28,3 та s_4 = 31,0 нм$^{-1}$ (рис. 3.13, *б*). Якщо s_2 та s_4 відповідають рефлексам (111) та (222) кристалічного Al, то s_1 та s_3 – двом залишковим аморфним фазам $A\Phi_1$ та $A\Phi_2$. Такий результат свідчить про суттєву перебудову структури вихідної аморфної фази в процесі зародження та росту нанокристалів Al. Зокрема, спостерігається формування суміші двох аморфних фаз з різним хімічним складом та характером ближнього упорядкування. Як видно з рис. 3.14, *а,* рефлекс фази $A\Phi_1$ помітно зміщений вліво відносно рефлексу Al (111) в той час як реф.-лекс фази $A\Phi_2$ є локалізований значно правіше відносно рефлексу Al (222).

Використовуючи формулу Еренфеста, розраховано найімовірніші міжатомні відстані для обох аморфних фаз, які становили R_1 = 0,304 нм для $A\Phi_1$ та R_2 = 0,279нм для $A\Phi_2$. Як свідчить порівняння отриманих значень з сумами радіусів атомів Al та легуючих елементів ($R_{Al} + R_{Dy}$ = 0,325 нм) та ($R_{Al} + R_{Ni}$ = = 0,268 нм) міжатомна відстань для $A\Phi_1$ приймає дещо менше значення за суму

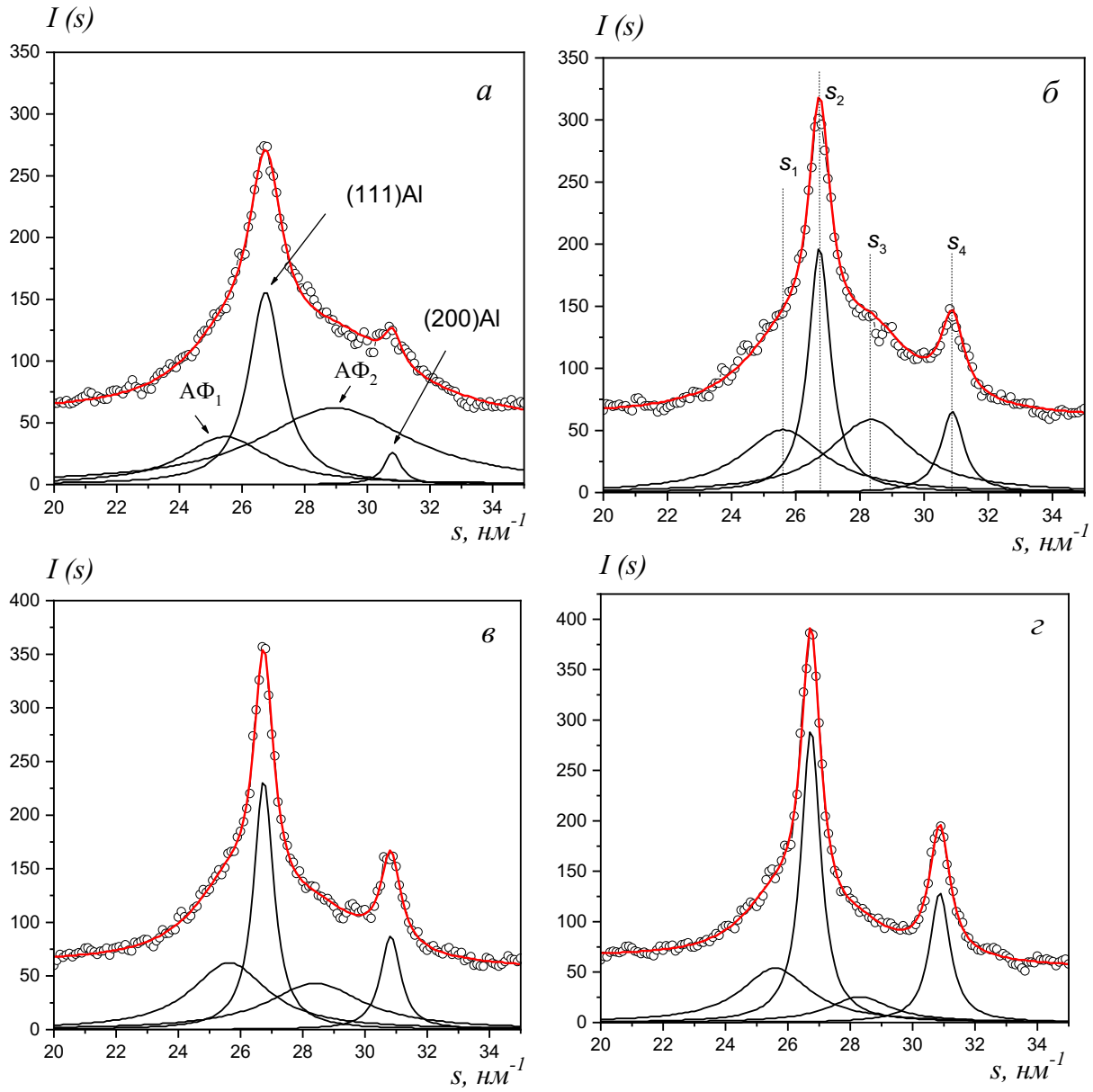


Рисунок 3.14 - Результати розділення інтегрального профілю кривих інтесивності АМС $Al_{87}Ni_8Dy_5$ на індивідуальні складові, отриманих за різних температур, К: *а* – 423, *б* – 433, *в* – 473, *г* – 533.

радіусів Al та Dy, що дає підставу говорити про її збагачення атомами рідкісноземельного елементу (Dy) та про взаємодію між цими компонентами сплаву. Навпаки, для $A\Phi_2$ відстань R_2 є більшою за суму радіусів Al та Ni, тому її можна розглядати як збагачену одночасно атомами перехідного елементу (Ni) та рідкісноземельним Dy. Розпад аморфної фази в процесі кристалізації сплавів даного типу може мати спінодальний характер, тобто є розпадом на області з різним хімічним складом у випадку, коли сума вільних енергій фаз є меншою

порівняно з вільною енергією вихідної аморфної фази [364]. На нашу думку, причиною розпаду може бути мікронеоднорідна будова вихідного аморфного сплаву, що виявляється в існуванні кластерів з переважаючою хімічною взаємодією атомів Al–Ni та Al–Dy.

Слід відзначити, що з підвищенням температури нагрівання спостерігається суттєвий перерозподіл інтенсивності дифузійних максимумів фаз $A\Phi_1$ та $A\Phi_2$, що вказує на істотний перерозподіл атомів легувальних компонентів. Так, за температури 418 К інтегральна інтенсивність максимуму $A\Phi_2$ значно більша ніж для $A\Phi_1$, що узгоджується з вихідною мікронеоднорідною будовою сплаву. Даний результат свідчить про значний вміст мікрообластей, збагачених атомами Ni. Водночас, на завершальній стадії первинної кристалізації ($T = 578$ К, рис. 3.14, *б*) спостерігаємо зворотну картину – інтегральна інтенсивність максимуму фази $A\Phi_2$ суттєво зменшується при фактично постійному значенні висоти рефлекса $A\Phi_1$. Таким чином, з підвищенням температури спостерігається розпад саме збагачених атомами Ni областей. Результатом є кристалізація за $T > 580$ К та формування інтерметалічної сполуки $Al_{19}Ni_5Dy_3$, що підтверджують Х-променеві дифракційні дослідження (рис. 3.15). Тому, можна припустити, що на завершальній стадії кристалізації аморфного сплаву $Al_{87}Ni_8Dy_5$ в

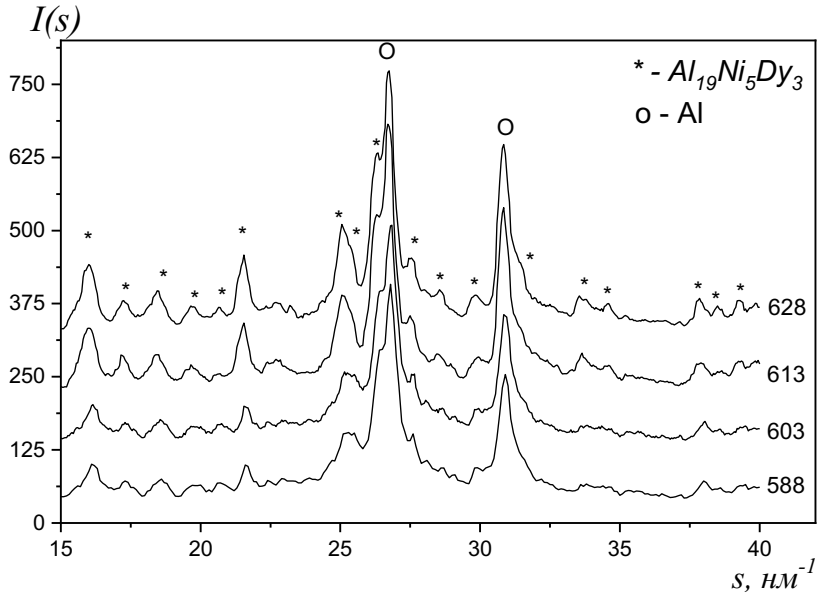


Рисунок 3.15 - Дифрактограми сплаву $Al_{87}Ni_8Dy_5$ на завершальній стадії кристалізації в інтервалі температур 588–628 К

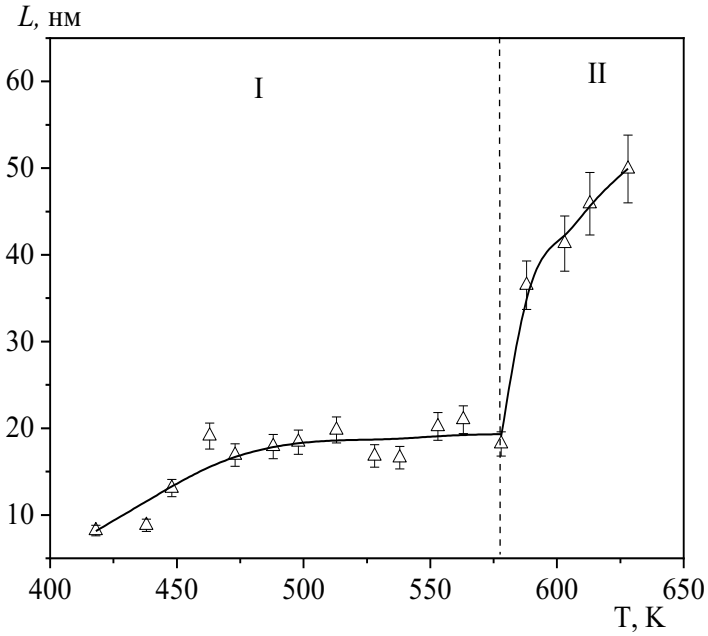


Рисунок 3.16 - Температурна залежність середнього розміру кристалів Al під час кристалізації сплаву $Al_{87}Ni_8Dy_5$

інтервалі температур 563–578 K(рис. 3.15), розподіл атомів Ni та Dy в аморфній фазі $A\Phi_1$ аналогічний до їх розподілу в кристалічній ґратці сполуки $Al_{19}Ni_5Dy_3$, оскільки найбільш інтенсивні лінії сполуки потрапляють в область колишнього аморфного гало (24–28 $нм^{-1}$).

На рис. 3.16 наведено отримані температурні залежності зміни розмірів нанокристалів Al в ході кристалізації сплаву $Al_{87}Ni_8Dy_5$. Найінтенсивніший ріст нанокристалів має місце на ранній стадіях перетворення (6–18 нм в інтервалі температур 418–463 K), тоді як подальше підвищення температури практично не змінює їх розмірів аж до завершення першої стадії кристалізації (ділянка I, рис. 3.16). Лише за температур понад 570 K має місце подальше зростання розмірів нанокристалів Al, що повязано з кристалізацією $A\Phi_1$. Отож, враховуючи результати дифракційних досліджень (рис. 3.16), можна запропонувати, що даний процес відбувається відповідно до рівняння

$$Ni + A\Phi_1 \rightarrow Al + Al_{19}Ni_5Dy_3.$$

Для вивчення кінетики перетворення аморфної фази вивчали температурні зміни об’ємної частки нанокристалічної фази $X(T)$ та швидкості кристалізації $dX(T)/dT$. Встановлено, що об’ємна частка нанокристалів Al практично

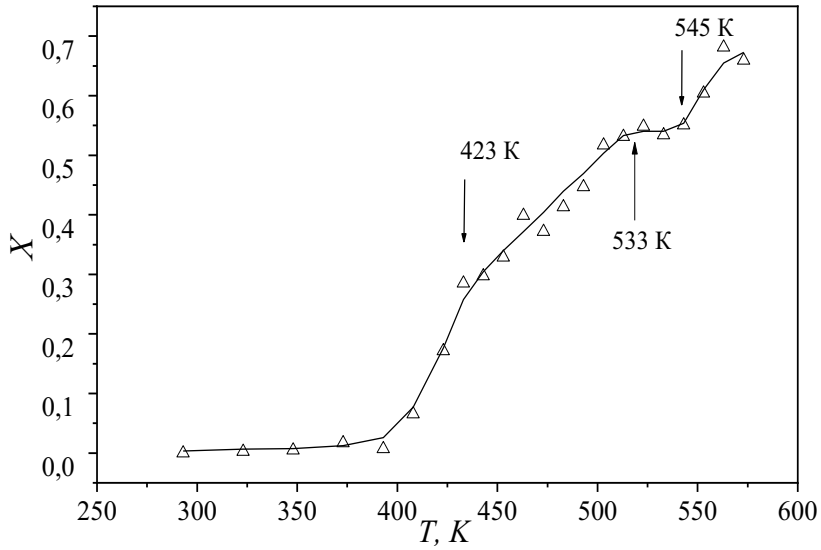


Рисунок 3.17 - Зміна з температурою об’ємної частки (*X*) нанокристалів Al у АМС $Al_{87}Ni_8Dy_5$

лінійно зростає в інтервалі температур 400–423 та 423–533 К (рис. 3.17), що узгоджується зі значеннями швидкості кристалізації (рис. 3.18). Зокрема, максимальна швидкість перетворення $A\Phi_2$ досягається при $T = 423$ К, після чого спостерігається її суттєве зниження (рис. 3.18), якому відповідає злам на залежності $X=f(T)$ (рис. 3.17). Характерно, що в інтервалі температур 463–506 К швидкість кристалізації первинної фази Al майже не залежить від температури і зменшується до нуля під час нагрівання до температури завершення первинної

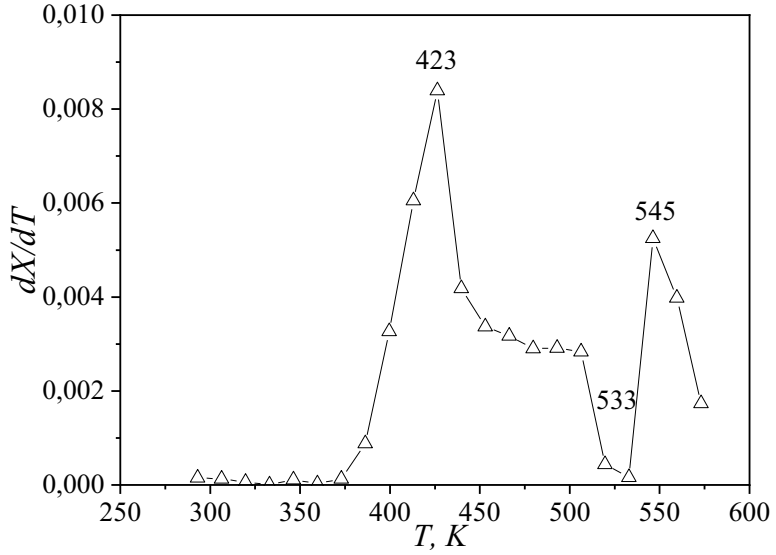


Рисунок 3.18 - Зміна швидкості кристалізації аморфного сплаву $Al_{87}Ni_8Dy_5$ в температурному інтервалі 293–573 К

стадії перетворення (Т = 533 К). Повний розпад аморфної фази призводить до збільшення об'ємної частки нанокристалічної фази алюмінію, максимальна швидкість кристалізації якої досягається при T=545 К.

Ґрунтуючись на даних праць [366, 367], можна припустити, що на ранніх стадіях перетворення (T = 418–463 К) переважає процес зародження та тривимірного дифузійно-контрольованого росту нанокристалів Al. Процес зародження нанокристалів Al має переважно гетерогенний характер і спостерігається в областях, збагачених атомами Ni [368, 369]. Аналіз кінетики розпаду залишкової аморфної фази вказує, що з підвищенням температури спостерігається перерозподіл атомів Ni та Dy, результатом чого є зменшення об'ємної частки областей збагачених атомами Ni. Це призводить до суттєвого зменшення швидкості зародження нанокристалів Al. Ефект підсилюється також тим, що в процесі нагрівання навколо нанокристалів Al формуються дифузійні оболонки, збагачених Ni та Dy, які також суттєво знижують швидкості росту нанокристалів Al, зокрема в інтервалі температур 463–578 К.

Підчас нагрівання до температур вищих за 578 К залишкова аморфна фаза $A\Phi_1$ розпадається на суміш кристалів Al та потрійної хімічної сполуки $Al_{19}Ni_5Dy_3$ (орторомбічна сингонія, просторова група *Cmcm*, параметри елементарної комірки a = 4.089 Å, b = 15.993 Å, c = 27.092 Å, структурний тип $Al_{19}Ni_5Gd_3$) [368, 370]. Слід відзначити, що при цьому має місце суттєве збільшення розмірів кристалітів Al з 20 до 50 нм (ділянка II, рис. 3.16). Оскільки спостерігається одночасне виділення з аморфної фази як нанокристалів Al, так і сполуки $Al_{19}Ni_5Dy_3$, то дане перетворення виявляє кооперативний характер, що вказує на евтектичний розпад залишкової аморфної фази.

Отже, ближній порядок в аморфному сплаві $Al_{87}Ni_8Dy_5$ має мікронеоднорідний характер. Під час нагрівання АМС формуються структурні одиниці (мікрообласті) з переважаючою хімічною взаємодією між атомами Al і Ni, які розподілені в аморфній матриці з топологічним ближнім порядком. Наявність за низьких температур (до 473 К) перед-піку на кривих інтенсивності розсіяння, вказує на існування проміжного атомного порядку, ймовірною причиною якого

є кореляція в розташуванні атомів Dy в кластерах з переважаючою взаємодією атомів Al та Dy.

На першій стадії первинної кристалізації (418-463 К) переважаючим є механізм стаціонарного зародження та росту нанокристалів Al. В температурному інтервалі 463–578 К, внаслідок розпаду збагачених атомами Ni мікрообластей аморфної фази, ймовірність виникнення нових центрів кристалізації Al суттєво зменшується і основний внесок в кінетику перетворення становить дифузійно-контрольований ріст нанокристалів Al.

3.3 Вплив природи РЗМ та ПМ на кінетику наноструктурування АМС $Al_{87}РЗМ_5Ni_8(Fe)$ [355, 356, 370–372]

З часу відкриття в 1988 році [239, 259–261, 270–273] і дотепер аморфні сплави на основі Al (≥80 ат.% Al), леговані РЗМ і ПМ, є об'єктами численних досліджень. Особливий іетерес викликає кінетика кристалізації цих АМС, перш за все через суттєву зміну механічних властивостей при формуванні в аморфній матриці нанокристалів чистого Al розміром ~10 нм. Такого роду двофазні аморфно-кристалічні структури, які отримали в літературі назву «нанофазних композитів» [259–261, 270–273], виділяють в окремий клас композитних структур, перспективних для використання як нових конструкційних матеріалів. Тому актуальним є дослідження кінетики нанокристалізації складнолегованих АМС на основі алюмінію та з'ясування оптимальних темпетратурних режимів їх обробки з метою покращення фізико-хімічних властивостей сплавів.

Дослідження, проведені методом ДСК (див. розділ 2.2.1), надають можливість визначити температурні межі переходу з аморфного стану, який є метастабільним, у більш стабільний кристалічний стан. В абсолютній більшості випадків кристалізація аморфної фази в АМС відбувається за механізмом зародження і росту [114–117]. Ці процеси є чутливими як до елементного складу зразків, так і до температурних умов впливу (передусім швидкість нагріву) на АМС. Слід зазначити, що фізико-хімічні властивості АМС покращуються внаслідок утворення чистих нанокристалів Al в аморфній матриці, а не твердого розчину

РЗМ чи ПМ у кристалічному алюмінії або інших інтерметалічних сполук [240, 241]. Тому в цьому розділі головну увагу надалі буде зосереджено на структурних перетвореннях, які відбуваються у температурному інтервалі першого ДСК-максимуму за різних швидкостей нагріву, а саме зародженню та росту нанокристалів (див. рис. 3.19, *б*), температурні характеристики яких надалі було використано для розрахунку кінетичних параметрів відповідних стадій.

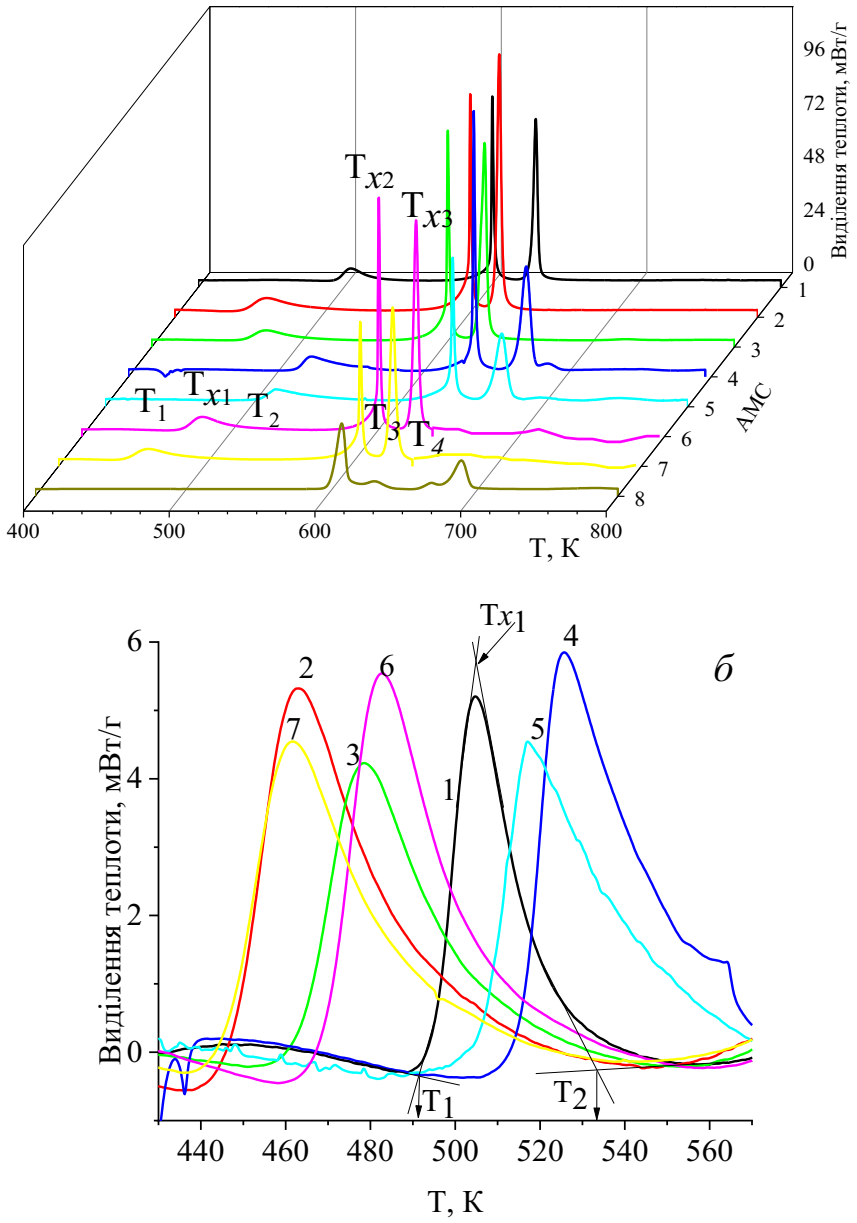


Рисунок 3.19 - ДСК-криві ($\beta = 20$ К/хв) аморфних сплавів системи $Al_{87}(Ni,Fe)_8(РЗМ)_5$ в інтервалах температур 400–800 К (*а*) та 400–580 К (*б*): $Al_{87}Y_5Ni_8$ (*1*); $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ (*2*); $Al_{87}Gd_5Ni_8$ (*3*); $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ (*4*); $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ (*5*); $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$ (*6*); $Al_{87}Dy_5Ni_8$ (*7*) та $Al_{87}Dy_5Fe_8$ (*8*).

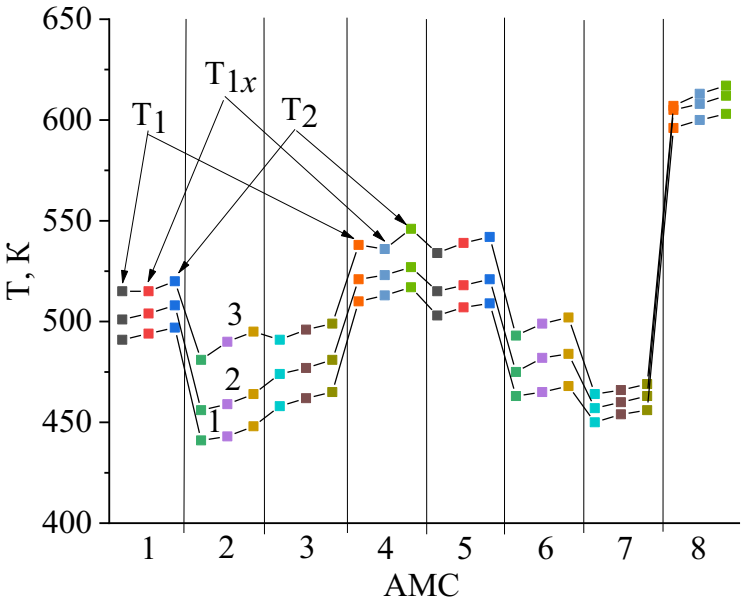


Рисунок. 3.20 - Залежність характеристичних температур наноструктурування T_1, T_{1x} та T_2 (див. рис. 3.6) від складу АМС: $Al_{87}Y_5Ni_8$ (*1*); $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ (*2*); $Al_{87}Gd_5Ni_8$ (*3*); $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ (*4*); $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ (*5*); $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$ (*6*); $Al_{87}Dy_5Ni_8$ (*7*), $Al_{87}Dy_5Fe_8$ (8). Швидкість нагрівання, К/хв: *1* – 10, *2* – 15, *3* – 20

Експериментальні результати ДСК свідчать, що кристалізація досліджуваних АМС відбувається в три етапи, що відповідає трьом максимумам на кривих ДСК T_{x1}, T_{x2}, T_{x3} (див. рис. 3.19). Надалі будуть використовуватися такі позначення: T_1 – температура початку нанокристалізації (утворення зародків нанокристалів), T_{x1} – температура початку росту утворених зародків одночасно з нуклеацією і T_2 – температура припинення нуклеації, коли має місце лише ріст нанокристалів з постійною швидкістю. На рис. 3.20 представлені характеристичні температури першого максимуму на кривих ДСК – T_1, T_{x1} та T_2. Первинна кристалізація відбувається в діапазоні температур від ~460 до ~610 К і сильно залежить від легуючих компонентів.

Змінюючи швидкість нагріву, можна зміщувати температурний інтервал нанокристалізації для всіх АМС приблизно на 25 К (табл. 3.6). Зі збільшенням швидкості нагріву температура початку нанокристалізації (T_1) зростає. Легування АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ одним ат. % Gd приводить до зниження T_1 (табл. 3.6, рис. 3.20). У випадку Dy має місце подібний ефект, проте у меншій мірі (на ≈ 20 К),

Таблиця 3.6 - Характеристичні температури (Т ± 5 К) перших максимумів на ДСК-кривих АМС на основі алюмінію за різних швидкостей нагріву β [356]

АМС	β, К/хв	T_1, К	T_{x1}, К	T_2, К
$Al_{87}Y_5Ni_8$	10	491	501	515
	15	494	504	515
	20	497	508	520
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	10	441	456	481
	15	443	459	490
	20	448	464	495
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	10	458	474	491
	15	462	477	496
	20	465	481	499
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	10	510	521	538
	15	513	523	536
	20	517	527	546
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$	10	503	515	534
	15	507	518	539
	20	509	521	542
$Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$	10	463	475	493
	15	465	482	499
	20	468	484	502
$Al_{87}Dy_5Ni_8$	10	450	457	464
	15	454	460	466
	20	456	463	469
$Al_{87}Dy_5Fe_8$	10	596	605	607
	15	600	608	613
	20	603	612	617

тобто сплав $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$ є дещо стійкішими до дії підвищених температур. Це можна пояснити електронною структурою легуючих РЗМ [356, 369], а також щільним атомним розподілом в аморфній матриці, які утруднюють дифузію під час процесів формування зародків нанокристалів.

Як свідчать результати, наведені в таблиці 3.6 та на рис. 3.20 з підвищенням швидкості нагріву β простежується підвищення температур початку усіх трьох стадій кристалізації. Заміна Y на Dy або Gd знижує температуру нанокристалізації приблизно на 20–30 К, тоді як сумісна присутність двох РЗМ (Y і Dy) у аморфній матриці усереднює температури стадій кристалізації сплавів системи Al-РЗМ-Ni відповідно до їх індивідуального впливу на кристалізацію сплавів.

Дещо окремо стоять сплави леговані Fe. Легування АМС цим перехідним металом призводить до суттєвого підвищення їх термічної стійкості. Так введення 4 ат. % Fe ($Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ та $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$) підвищує T_1 до ~500 К, а за вмісту Fe 8 ат. % (АМС $Al_{87}Dy_5Fe_8$) – аж до 600 К (табл. 3.6). Подібне зростання на 100–110 К спостерігається і для інших характеристичних температур (T_{1x} та T_2). Подібні результати було отримано авторами праці [238–240] при заміщені Ni на Co, а саме для швидкоохолоджених стрічок сплавів $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xY_6$ і $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xGd_6$ (x = 0, 2, 4, 6 та 8). Ці дві групи сплавів мають неоднорідну аморфну структуру, яка містить кластери, збагачені легуючими елементами. Рівень кластеризації є вищим в сплавах, легованих Gd, і зростає зі збільшенням концентрації Co. При цьому зазначається, що найімовірнішою причиною існування кластерів є негативні теплоти змішування Al з перехідними і рідкісноземельними металами. Встановлено, що заміна нікелю кобальтом призводить до зростання температур початку кристалізації аморфних фаз від 477 до 573 К в сплавах $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xY_6$ і від 496 до 577 К в сплавах $Al_{86}Ni_{8-x}Co_xGd_6$. Було показано, що підвищення вмісту Co до 6 ат.% призводить до зміни механізму першої стадії кристалізації від однофазного (формування нанокристалів Al) до двофазного (утворення нанокристалів Al і інтерметалідів), однак ця обставина не впливає на характер концентраційних залежностей термічної стійкості АМС.

На основі температурних залежностей, отриманих при різних швидкостях нагріву сплавів (рис. 3.21) розраховано енергії активації (E_a) окремих стадій наноструктурування згідно з моделями Кіссінджера та Аугіса-Беннета (див. розділ 2.2.1). Різні моделі використали для можливості виявлення впливу тем-

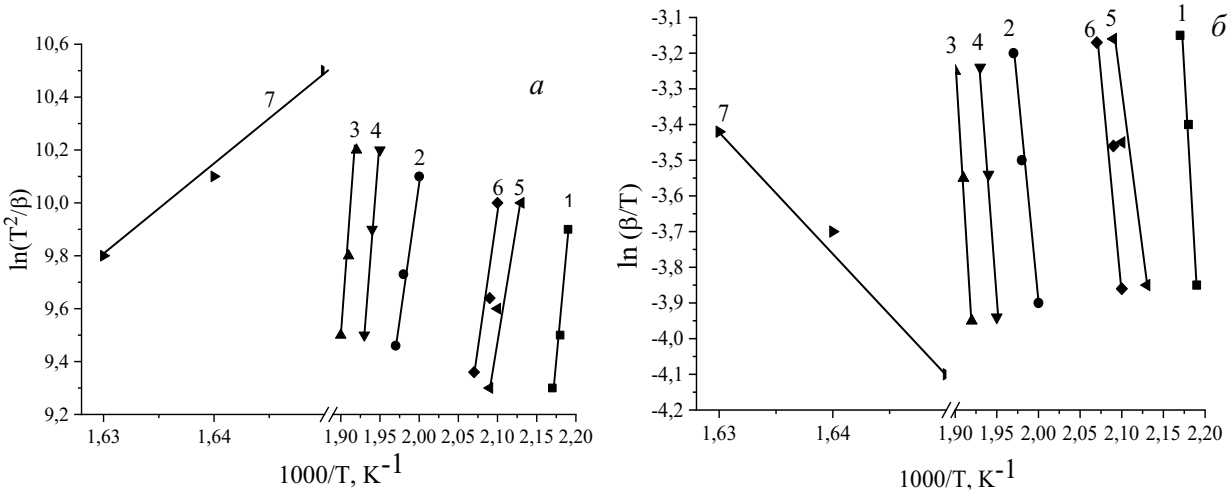


Рисунок 3.21 - Залежності Кіссінджера (*а*) та Аугіса-Беннета (*б*) для аморфних сплавів: *1* – $Al_{87}Y_5Ni_8$, *2* – $Al_{87}Gd_5Ni_8$, *3* – $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$, *4* – $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$, *5* – $Al_{87}Dy_5Ni_8$, *6* – $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$, *7* – $Al_{87}Dy_5Fe_8$

ператури на розраховані кінетичні характеристики. Проте, похибка між отриманими величинами E_a не перевищує 5 %, а їхні значення добре узгоджуються з літературними даними [114–117].

В таблиці 3.7 наведено значення енергії активації за температури T_{x1}, яка відповідає росту нанокристалів алюмінію. Значення розрахованих за методом Аугіса-Беннета параметрів k_0 та k свідчать, що легування залізом ($Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ та $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$) призводить до збільшення кількості нуклеаційних центрів.

При T_1, яка є температурою виникнення зародків кристалів (початку формування кластерів або нанокристалів), найнижчі значення E_a = 116–133 кДж× ×моль спостерігаються для АМС що містять Y, Y–Gd та Y–Dy. Найлегше ріст нанокристалів α-Al відбувається у сплаві, легованому 1 ат.% Dy. Числові значення E_a вказують на дифузійно-контрольований механізм формування нанокристалів.

За результатами ДСК при різних швидкостях нагрівання зразків (10, 15 та 20 К/хв), які представлено на рис. 3.19, методом Кісінджера обчислено енергії активації процесів кожного з етапів кристалізації для усіх досліджуваних АМС, зведені у табл. 3.7. Як свідчать ці результати, і часткове, і повне заміщення 3*d*-елементів (Ni на Fe) викликає суттєве підвищення енергії активації $E_{a,x1}$ (АМС

Таблиця 3.7 - Кінетичні параметри нанокристалізації алюмінієвих АМС, розраховані різними методами з ДСК-кривих

Модель	Аугіса-Беннета			Кіссінджера E_a (кДж/моль) за температур						
Кінетичні параметри	k_0, с$^{-1}$	$k\cdot10^2$, с$^{-1}$	E_a, при T_{x1} кДж/моль	T_1	T_{x1}	T_2	T_{x2}	T_{x3}	T_{x4}	T_{x5}
$Al_{87}Y_5Ni_8$	$2{,}67\cdot10^{19}$	2,79	202	125	203	198	261	221		
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	$5{,}76\cdot10^{26}$	3,15	152	133	146	188	255	204		
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	$2{,}02\cdot10^{18}$	2,90	181	183	199	177	268	213		
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	$8{,}44\cdot10^{22}$	2,82	246	225	256	241	333	227		
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$	$9{,}35\cdot10^{23}$	2,79	254	249	241	249	317	233		
$Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$	$8{,}96\cdot10^{26}$	3,10	163	116	163	251	267	209		
$Al_{87}Dy_5Ni_8$	$1{,}41\cdot10^{21}$	3,16	199	175	194	196	265	207		
$Al_{87}Dy_5Fe_8$	$5.64\cdot10^{23}$	2.30	290	310	296	278	176±7	207±1	178±1	420±51

$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ та $Al_{87}Dy_5Fe_8$). При частковій заміні Y на Gd (сплави $Al_{87}Y_5Ni_8$ і $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$) спостерігається протилежний ефект – зниження енергії активації, а при повній заміні Y на Gd (сплави $Al_{87}Y_5Ni_8$ та $Al_{87}Gd_5Ni_8$), $E_{a,x1}$ залишається практично тією ж. При частковій заміні Y на Dy (АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ та $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$) $E_{a,x1}$ залишається на тому ж рівні, тоді як при повній заміні Y на Dy (сплави $Al_{87}Y_5Ni_8$ та $Al_{87}Dy_5Ni_8$) вона суттєво знижується.

Наступний, другий етап кристалізації характеризується приблизно однаковою енергією активації $E_{a,x2}$ для усіх сплавів, що не містять Fe, і становить ~ 265–270 кДж/моль. Для Fe-вмісних сплавів $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ та $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ (окрім сплаву $Al_{87}Dy_5Fe_8$), $E_{a,x2}$ є суттєво вищими 317–333 кДж/моль, відповідно.

Для третього (і останнього для усіх, окрім АМС $Al_{87}Dy_5Fe_8$) етапу кристалізації сплавів спостерігається подібна тенденція зміни E_a, як і для другого етапу: для сплавів, що не містять Fe, величина енергії активації приблизно однакова і становить ~210–220 кДж/моль, а для сплавів $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ та $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ складає ~230 кДж/моль.

Як показали ДСК-дослідження, $Al_{87}Dy_5Fe_8$ структурується в п’ять етапів. При цьому енергія активації четвертого та п’ятого етапу становить 178±1 та 420±51 кДж/моль, відповідно. Останній екзотермічний ефект на кривих ДСК, що відповідає п’ятому етапу кристалізації є незначний, хоча $E_{a,x5}$ є для нього найвищою (табл. 3.7). Можливо, останній (п’ятий) ефект на кривій ДСК для сплаву $Al_{87}Dy_5Fe_8$ відповідає за кристалізацію залишків аморфної матриці, яка не може бути виявлена Х-променевим аналізом, зважаючи на її малу кількість у зразку.

Результати подані в таблиці 3.7 свідчать, що значення енергії активації різних етапів кристалізації помітно відрізняються. Зокрема, у випадку сплаву $Al_{85}Y_{10}Ni_5$ [337] визначені значення E_a становлять 190 кДж/моль для першого етапу і 952 та 553 кДж/моль, відповідно, для другого і третього. Низькі значення E_a першого етапу було пояснено вже існуючими зародками розміром <1 нм в аморфній матриці. В інших працях [274, 275] низькі значення E_{a1}, по-

в'язують з квазікристалічною будовою частинок Al (розміром ~30–50 нм), що формуються у цьому процесі. Це свідчить про існування в аморфному стані некристалічних атомних кластерів, які за термічної обробки АМС перетворюються у зародки нанокристалів Al.

Подальший аналіз даних таблиці 3.7 свідчить, що для всіх сплавів (окрім $Al_{87}Dy_5Fe_8$) найвищим значенням E_a характеризується другий етап кристалізації. При цьому $E_{a2} > E_{a1} > E_{a3}$ для Fe-вмісних $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ та $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$, тоді як подібна нерівність для решти АМС має вигляд $E_{a2} > E_{a3} > E_{a1}$. На нашу думку такі закономірності пов'язані з тим що E_{a2} відповідає процес руйнування первинних нанокристалів Al_3Ni та Al_3РЗМ, що надалі призводить до виділення ІМС складнішої структури. Водночас вплив заліза, як було відмічено вище, підвищує термічну стабільність АМС, що приводить до суттєвого (~20%) збільшення E_{a1} порівняно з іншими зразками.

Як відомо [371], у твердому тілі в основному спостерігаються два механізми дифузії: міжвузловий та вакансійний. Таким чином, енергія активації введення атома в ґратку нанокристалу визначає енергію активації дифузії. Вакансійний механізм спостерігається у тому випадку, якщо іонний радіус атома, який вводиться, є більшим сталої ґратки нанокристала хоча б на 10%. Цей механізм перебігає у два етапи: 1) утворення вакансії; 2) переміщення атомів по вакансіях. Кожна стадія потребує своєї енергії активації. В ідеальному випадку енергія активації дифузійного процесу дорівнює сумі енергій активації утворення й переміщення вакансій. У реальності, за рахунок дефектної структури АМС, вакансії вже створені. Тому для кристалічного тіла можна записати $E_a(\text{кр}) = E_{ув} + E_{пв}$, де $E_{ув}$ та $E_{пв}$ - енергія утворення та переміщення вакансій, відповідно. Водночас, для аморфних систем $E_a = E_{пв}$. Тому при частковому легуванні РЗМ створюється більш дефектна структура, яка впорядковується за нижчих значень E_a. Особливу увагу привертають АМС леговані Fe, які характеризуються найвищою E_a. Це вказує на можливе утворення бар'єрів з атомів Fe, які утруднюють дифузію атомів і, тим самим, уповільнюють утворення нанокристалів α-Al.

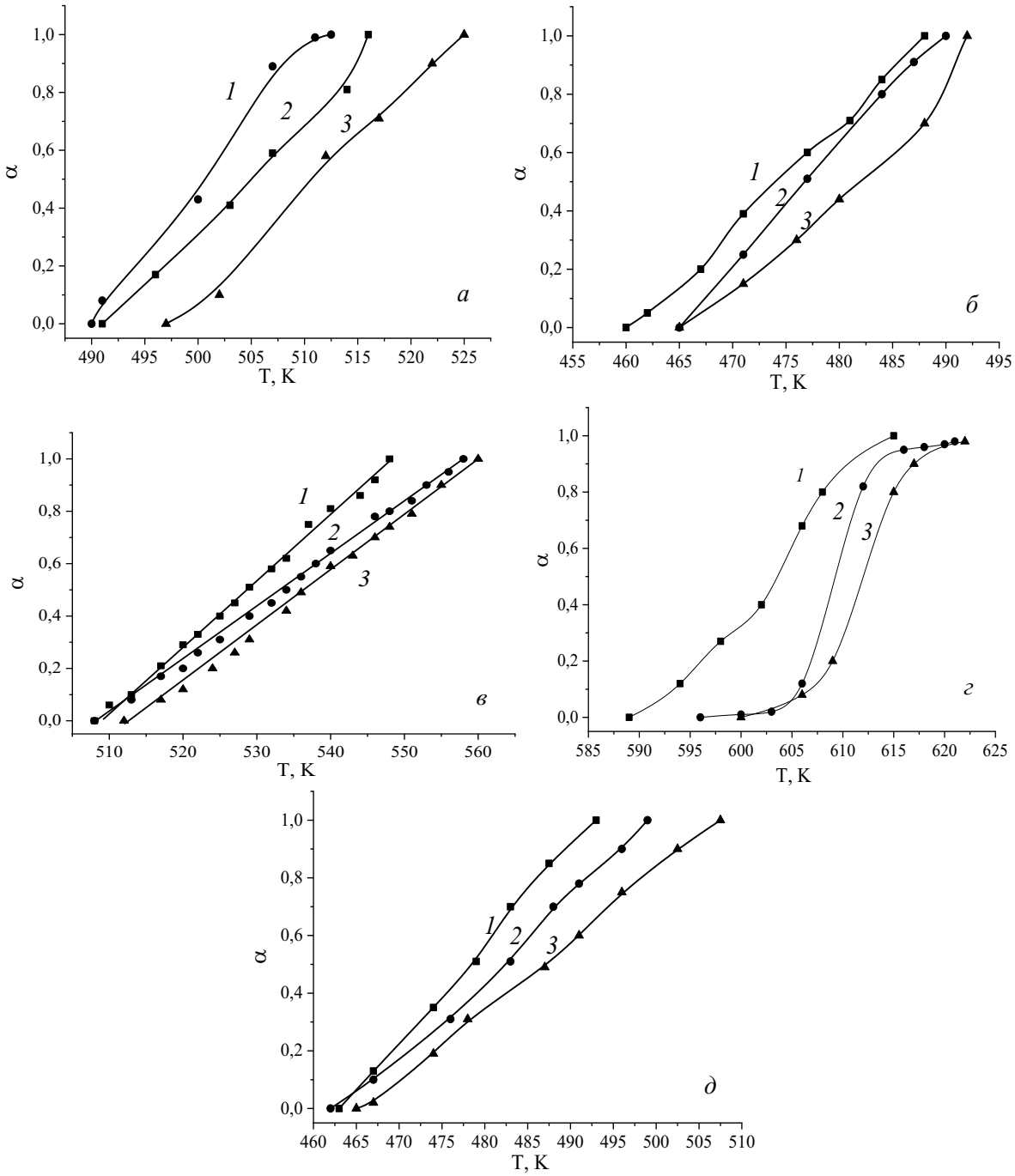


Рисунок 3.22 – Зміна з температурою об’ємної частки нанокристалів α-Al у зразках АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ (*а*), $Al_{87}Gd_5Ni_8$ (*б*), $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ (*в*), $Al_{87}Dy_5Fe_8$ (*г*), $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$ (*д*) при різних швидкостях нагріву, К/хв: *1* – 10; *2* – 15; *3* – 20.

Для того щоб з’ясувати вплив природи легуючих додатків проведено детальніший аналіз ДСК-кривих. Зокрема, побудовано кінетичні (температурні) залежності для ступеня нанокристалізації α, значення якого знаходили із співвідношення $\alpha = S_i/S_T$, де S_i – площа частини максимуму, обмежена певною температурою, S_T – загальна площа під ДСК-максимумом. Як видно з рис. 3.22, зі

збільшенням швидкості нагріву знижується ступінь структурованості АМС. При цьому кінетичні криві кристалізації сплаву $Al_{87}Dy_5Fe_8$, характеризуються *S*-подібною формою залежності $\alpha = f(T)$, тобто процес є дифузійно контрольованим [9], тоді як для решти сплавів спостерігається лінійна форма цієї ж залежності, що є підтвердженням міжфазово або кінетично контрольованої нанокристалізації (рис. 3.22).

Просторовий механізм росту кристалічної фази у сплавах визначено за моделлю Матусіта (рівняння 2.7, розділ 2.2.1) [9]. Як свідчать отримані результати (табл. 3.8), показник Аврамі досліджуваних АМС, який відповідає за

Таблиця 3.8 - Кінетичні параметри росту кристалічних фаз з аморфної матриці АМС різного складу

Сплав	β, К/хв	T_{const}±5, К	*b*	*m*	*n*	*p*
$Al_{87}Y_5Ni_8$	10	501	0,49	2,36	1,60	0,5
	15		0,56	2,43		
	20		0,55	2,46		
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	10	456	0,68	1,52	1,53	0,5
	15		0,64	1,61		
	20		0,6	1,72		
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	10	471	0,67	1,47	1,49	0,5
	15		0,73	1,35		
	20		0,85	1,17		
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	10	534	0,36	0,90	0,82	0,5
	15		0,44	0,73		
	20		0,43	0,75		
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$	10	520	0,17	1,13	0,7	0,5
	15		0,17	1,18		
	20		0,16	1,25		
$Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$	10	467	0,21	3,05	1,65	0,5
	15		0,20	3,10		
	20		0,20	3,11		
$Al_{87}Dy_5Fe_8$	10	606	1,35	2,36	3,68	0,5
	15		1,31	2,43		
	20		1,29	2,46		

швидкість росту нанокристалів за сталої температури становить n = 0,7÷3,68 при трьох швидкостях нагріву. Аналіз параметрів *b, m, n* та *p* свідчить, що нанокристали алюмінію при температурі T_{const} (яка була обрана як мінімальна однакова температура для трьох швидкостей нагріву, див. табл. 3.8) у сплаві $Al_{87}Y_5Ni_8$ ростуть у двох напрямках. Заміна Y на Gd призводить до росту нанокристалів у одному напрямку, тоді як Y на Dy – до утворення 0D (нульвимірних) структур, які при найменшому температурному впливі переходять в одновимірні (1D).

Важливою характеристикою структури АМС є величина вільного об'єму, яка прямопропорційна швидкості охолодження при загартуванні. Концепція вільного об'єму вперше була запропонована Коеном і Турнбулом для опису процесів переносу жорстких сфер в рідини [34, 35]. Існує досить багато робіт, в яких обговорюється питання розподілу вільного об'єму в аморфній фазі [36–39, 372], а саме, чи він розподілений більш-менш рівномірно чи присутній у вигляді дрібних пор розміром з найменший атом в структурі. До теперішнього часу це питання є відкритим, однак важливо, що частка вільного об'єму визначає будь-які структурні перебудови: чим більша величина вільного об'єму, тим вони легше відбуваються. Відповідно, вільний об'єм V_f визначається як та частина теплового розширення, або надлишкового об'єму ΔV, яку можна перерозподілити без зміни енергії [72]. Для структурних змін в результаті атомного стрибка повинна існувати ближня вільна сусідня область (рис. 3.23, *а*), розмір якої має бути достатнім для того, щоб вмістити атом з об'ємом V^*. Якщо існуючий простір об'ємом V є меншим об'єму атома V^*, то переміщення атома має призвести до зміщення сусідніх атомів та зростання вільного об'єму (рис. 3.23, *б*).

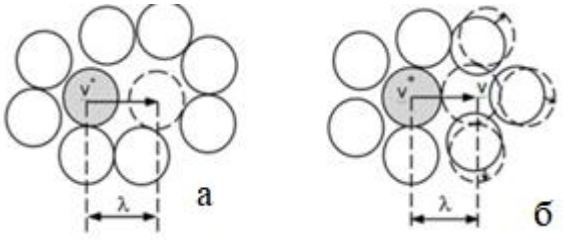


Рисунок 3.23 - Ілюстрація атомного стрибка (*а*) та утворення вільного об'єму (*б*) в структурі АМС

Таблиця 3.9 - Кількість зародків нанокристалізації (N_{nanocr}) та кількість атомів ($N_{at\ nanophase}$) віднесені до 1 м^3 нагрітої до T_1 аморфної матриці АМС

АМС	X_{cr}	L_{cr}, нм	$N_{nanocr}\cdot10^{-24}$, м$^{-3}$	$N_{at\ nanophase}\cdot10^{-28}$/м^3
$Al_{87}Y_5Ni_8$	0,16	12,0	0,18	0,72
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	0,17	9,00	0,45	0,54
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	0,18	6,00	1,60	0,36
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	0,22	6,00	1,90	0,36
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$	0,19	4,00	5,61	0,24
$Al_{87}Dy_5Ni_8$	0,19	10,0	0,36	0,60
$Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$	0,20	16,0	0,09	0,96
$Al_{87}Dy_5Fe_8$	0,30	6,00	2,72	0,36

Кількість зародків (кластерів) нанокристалізації визначається природою та розміром легуючого елемента, який, в свою чергу, формує вільний об'єм та впливає на механізм нанокристалізації [373]. Результати розрахунків кількість зародків нанокристалізації (N_{nanocr}) наведено в таблиці 3.9, згідно з якими кількість центрів нанокристалізації залежить від природи легуючого РЗМ, а також зростає в 5–10 разів при легуванні АМС атомами Fe. Слід зазначити, що під час дослідження термічного впливу на структуру АМС методом HREM виявлено еволюцію структури аморфної фази, а саме утворення кількох аморфних фаз різного хімічного складу і з різним типом ближнього порядку, що призводить до їх розшарування. Як ілюструє рис. 3.24, при T_{x1} утворюються нанокристали основного компонента сплаву, тобто алюмінію. Легування АМС залізом призводить до формування колоній нанокристалів розміром 1–2 нм. У процесі кристалізації аморфна фаза збагачується нікелем і рідкісноземельним компонентом. У всіх відпалених за T_{x1} АМС нанокристали є бездефектними. Нові фази характеризуються різними радіусами першої координаційної сфери, положення дифузійних максимумів свідчать про різний хімічний склад нових аморфних фаз у АМС системи Al-Ni-РЗМ. Цікаво, що розшаруванню аморфних фаз сприяє часткова заміна Y на Gd або Dy (див. Розділ 3.22, та 3.23). При відпалі

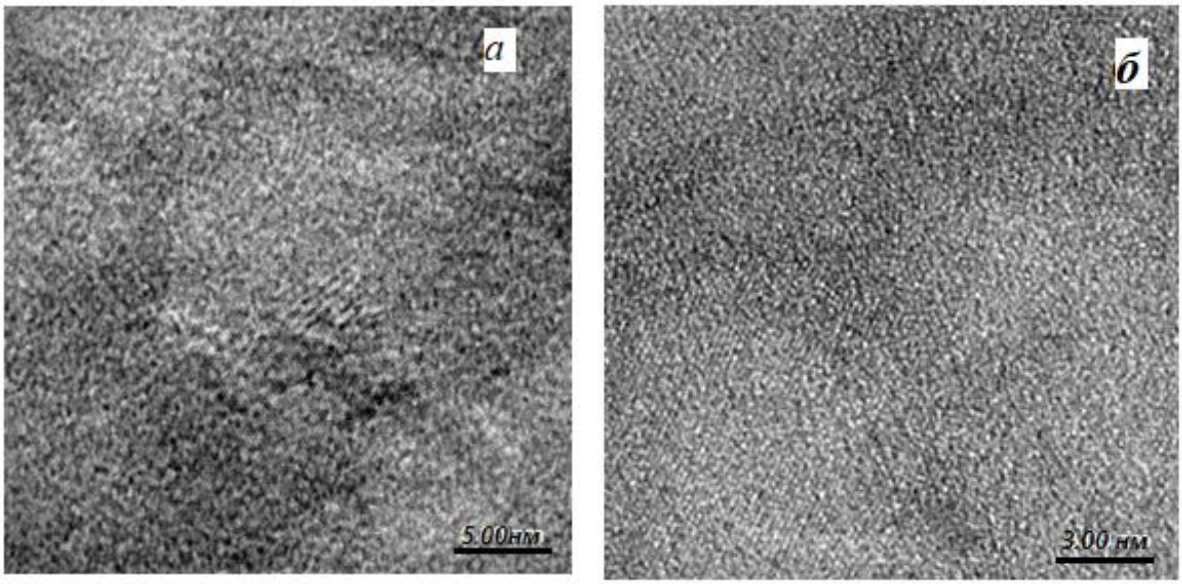


Рисунок 3.24 - HREM-зображення відпалених протягом 1 год за температур T_{x1}±5 К (табл. 3.6) стрічок АМС $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$ (*а*) та $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ (*б*)

цих АМС кристалізація відбувається за первинним механізмом з утворенням нанокристалів Al з ГЦК структурою, хаотично розміщених в аморфній матриці. Підтвердженням цього є вигляд отриманих дифрактограм, на яких присутні як широкі лінії від нанокристаллів ГЦК-Al, так і дифузне гало від аморфної фази (рис. 3.8–3.10). Індикатором термічної стійкості АМС може слугувати величина енергії активації їх нанокристалізації E_{a1} (табл. 3.7).

Однак для сплавів, що кристалізуються за однаковими механізмами, тенденції змін значень T_{x1} і E_{a1} протилежні (табл. 3.6 та 3.7). З огляду на те, що величина E_{a1} залежить як від швидкості зародження так і від росту кристалів, останній результат означає, що вклади цих процесів в кінетику первинної кристалізації досліджених аморфних сплавів є різні. Виконані в роботі [238–240] дослідження термічної стійкості аморфних сплавів $Al_{86}(Ni,Co)_8(Y,Gd)_6$ показали, що часткова заміна ітрію гадолінієм або диспрозієм призводить не тільки до зниження термічної стійкості аморфних фаз, але і до зміни механізму першої стадії кристалізації (придушення формування інтерметалідів) в сплавах, збагачених Fe. Аналогічний перехід до первинного механізму кристалізації при зменшенні вмісту РЗМ спостерігався в багатьох сплавах Al–ПМ–РЗМ, що, на думку авторів роботи [240], зумовлено зміною співвідношень розмірів атомів

компонентів. Однак, для досліджених в роботі сплавів Al–Y(Gd, Dy)–(Ni, Fe) таке пояснення є непридатним, оскільки, атомні радіуси як Ni і Fe (0,1246 і 0,1263 нм), так і Dy, Gd і Y (0,1800, 0,1801 та 0,1802 нм) практично однакові. На нашу думку, причиною зростання схильності до формування інтерметалічних сполук в аморфній матриці при незмінному вмісті перехідних і рідкісноземельних елементів є зміни локального ближнього порядку, а саме зменшення концентрації кластерів збагачених алюмінієм. Це призводить до гальмування процесу зародження нанокристалів саме Al. На користь цього припущення свідчать вищі температури початку кристалізації аморфних сплавів, при яких формуються інтерметаліди (див. Розділ 3.21 та 3.23).

3.4 Температурно-ініційовані фазові зміни в аморфних сплавах на основі алюмінію [374–376]

Як вже було зазначено вище, аморфні металеві сплави є метастабільними системами [260, 261, 271–279], які внаслідок температурного впливу набувають нанокристалічної структури. Наноструктурування призводить до зміни фізико-хімічних властивостей, зокрема, магнітних, електрохімічних, міцнісних та інших [280]. Головно, фізико-хімічні властивості АМС покращуються внаслідок наноструктурування аморфної матриці в одну фазу, типу α-Fe або α-Al [240]. Так, наприклад, для АМС системи Al–Co–Ni–Fe корозійна тривкість та мікротвердість зростають у 100 разів [239].

Дослідження серії АМС з атомами РЗМ показали [280–283] переважаючий вплив розміру РЗМ на механізми їхньої кристалізації. У сплавах з усередненим атомним радіусом РЗМ ($r_{РЗМ} \leq 0{,}18013$ нм) на першому етапі кристалізації виділяється Al, тоді як для сплавів із $r_{РЗМ} \geq 0{,}1811$ нм утворюється невідома метастабільна інтерметалічна сполука (IMC). Повністю кристалічні зразки містять α-Al, Al_3РЗМ та Al_3Ni та інші фази.

Характер кристалізації аморфних сплавів головно визначається швидкістю зміни температури [280]. Проте літературні дані свідчать, що шлях кристалізації АМС залежить також від сумарного вмісту легуючих компонентів [284,

Таблиця 3.11 - Температури 1-годинного відпалу АМС

АМС	T_2+5, К	T_3+5, К	T_4+5, К	T_5+5, К	T_6+5, К
$Al_{87}Y_5Ni_8$	532	612	639		
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	503	611	630		
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	510	611	636		
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	558	645	682		
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$	543	647	683		
$Al_{87}Dy_5Ni_8$	527	615	641		
$Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$	518	623	643		
$Al_{87}Dy_5Fe_8$	623	654	679	708	823

285, 290–293]. При цьому збільшення вмісту останніх сприяє кристалізації ІМС на перших етапах. Очевидно, що температура кристалізації багато компонентних АМС залежить від взаємодії складових сплаву [287, 294–301]. Так у випадку введення перехідних металів як легуючих додатків тенденція до підвищення температури кристалізації зменшується в ряді Fe > Co > Ni > Cu [288]. Добра взаємодія компонентів АМС означає підвищення його температури кристалізації. Однак, за високого їх вмісту, процес кристалізації стає переважаючим, що знижує здатність сплаву до аморфізації та сприяє утворенню ІМС.

Тому для кращого розуміння механізмів структурування АМС, які відбуваються при їх нагріванні, та впливу легуючих додатків на первинну кристалізацію досліджуваних АМС необхідні знання про склад і структуру фаз, які виділяються під час кристалізації. З цією метою проведено фазовий аналіз аморфних сплавів, нагрітих зі швидкістю 20 К/хв, а далі відпалених протягом 1 год за температур (табл. 3.11), які відповідають, за даними ДСК (рис. 3.19, табл. 3.6), закінченню окремих стадій відповідних фазових перетворень.

3.4.1 Перший етап кристалізації [374]

На рис. 4.15 зображено дифрактограми сплавів після першої стадії кристалізації. Для усіх сплавів, за винятком $Al_{87}Dy_5Fe_8$, рефлекси, які з’являються після термічної обробки, було віднесено до Al. Очевидно, що механізм криста-

лізації АМС $Al_{87}Dy_5Fe_8$ відрізняється від інших досліджуваних сплавів, тому його обговорення винесено окремо. Результати Х-променевого аналізу зразків показують, що в усіх випадках період ґратки нанокристалічного Al є вищий порівняно з чистим Al (0,40494 нм), що може свідчити про утворення твердого розчину рідкісноземельного елемента в алюмінії Al(R).

На основі отриманих Х-променевих даних обчислено розмір первинних кристалів Al(R) (табл. 3.12). Середній розмір нанокристалів знаходиться в інтервалі 9–26 нм. При цьому найменший розмір кристалів характерний для сплавів, що містять Y та Gd, тоді як за наявності в складі АМС диспрозію розмір нанокристалів зростає. На рис. 3.26 на прикладі аморфного сплаву $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$ представлено мікроструктуру зразків АМС після 1-годинної термообробки. Можна помітити, що нанокристали Al(R) (розмір близько 10 нм – темні зерна на рисунку) випадково розміщені в аморфній матриці. Розміри кристалітів, розраховані за даними аналізу з електронної мікроскопії аналізу, близькі до отриманих за даними Х-променевої дифрактометрії (див. табл. 3.12).

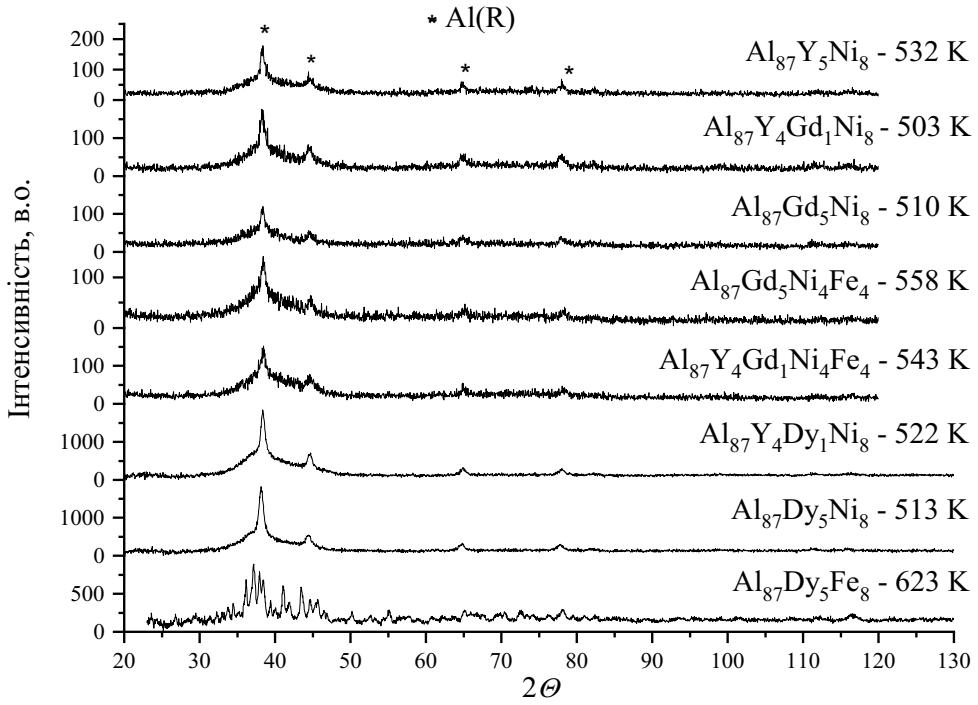


Рисунок 3.25 – Х-променеві дифрактограми АМС після першої стадії кристалізації (нагрівання зі швидкістю 20 К/хв до вказаної температури з подальшим відпалом протягом 1 год за цієї ж температури).

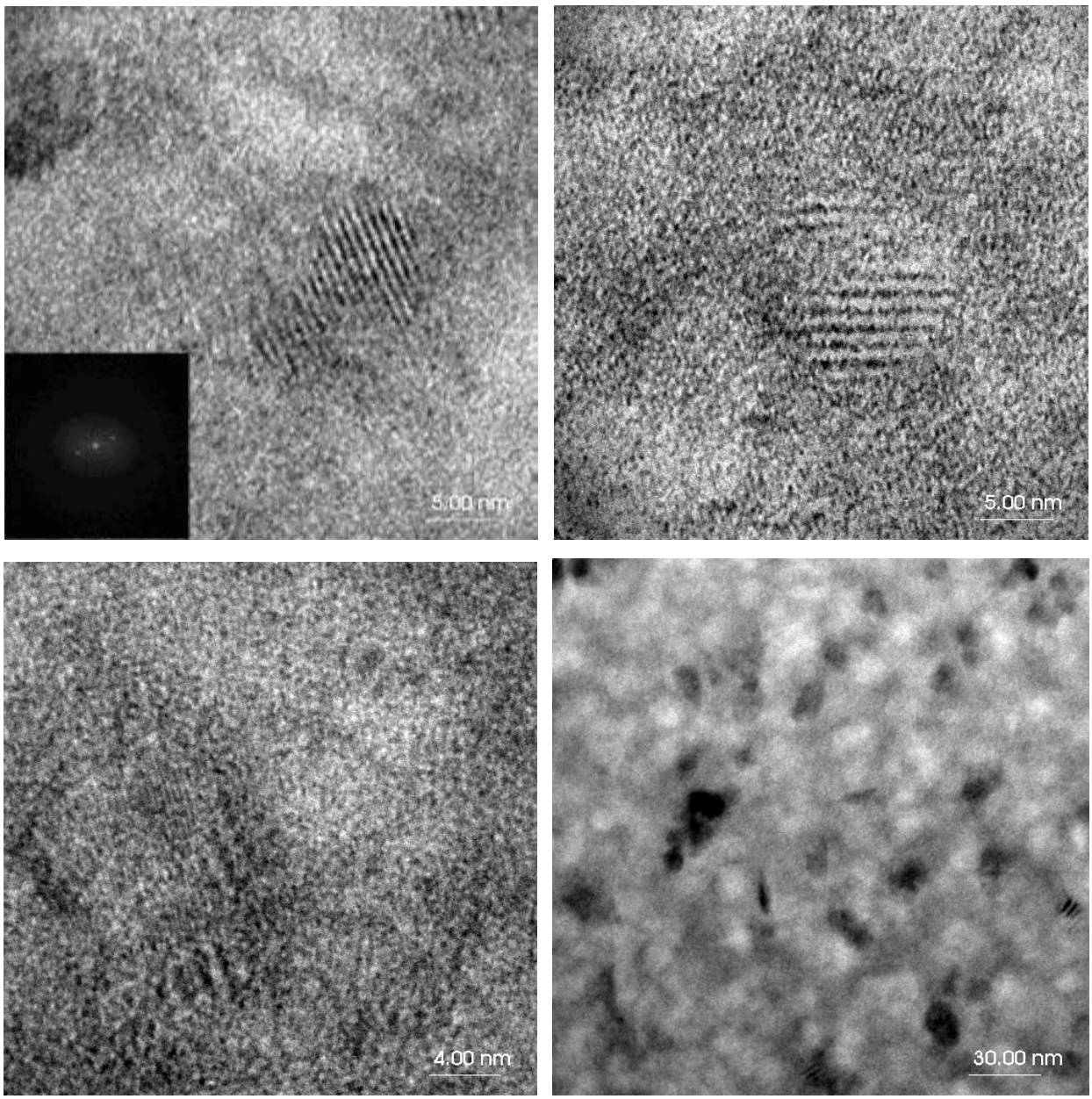


Рисунок 3.26 - HREM-зображення різних ділянок стрічки аморфного сплаву $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ відпаленого протягом 1 год при 503±5 К.

Таблиця 3.12 - Температура відпалу ($T_{відп}$) та усереднений діаметр (D) виділених нанокристалів Al(R) після першого етапу кристалізації сплавів

АМС	$T_{відп}$ ± 1, К	D, нм	АМС	$T_{відп}$ ± 1, К	D, нм
$Al_{87}Y_5Ni_8$	532	20 ± 4	$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$	543	15 ± 3
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	503	9 ± 2	$Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$	527	19 ± 4
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	510	15 ± 3	$Al_{87}Dy_5Ni_8$	518	26 ± 5
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	558	22 ± 4			

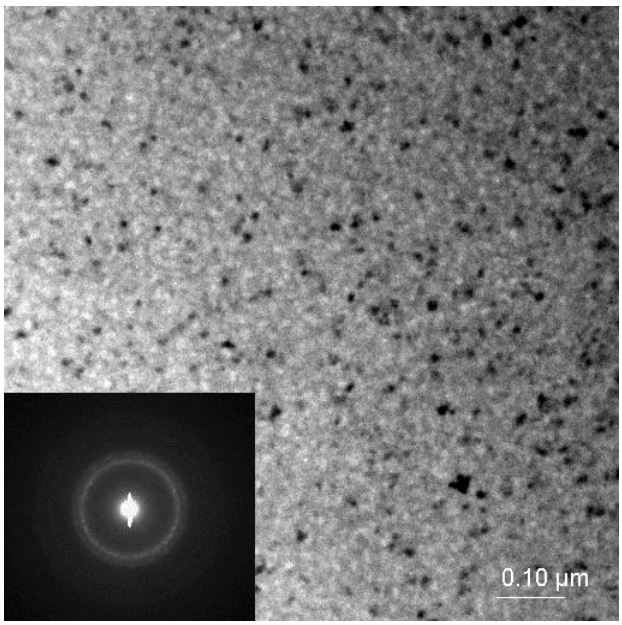


Рисунок 3.27 - Мікроструктура АМС $Al_{87}Dy_5Ni_8$, відпаленого при 518 K протягом 1 год (на вставці – електронограма зразка).

На рис. 3.26–3.28 видно темні зерна Al(R), а також світлі та сірі ділянки аморфної матриці, що може бути пов’язано з різним розподілом РЗМ всередині неї і, як результат, фазового розшарування аморфної матриці підчас первинної кристалізації Al(R) на дві нанокристалічні фази різного складу (див. розділ 3.2.1 та 3.2.2). Крім того, наведені зображення (рис. 3.26–3.28) можуть служити доказом істинної аморфності вихідних сплавів. Нанокристали зароджуються і ростуть згідно з первинним механізмом кристалізації [365], склад аморфної фази при цьому змінюється, збагачується як нікелем, так і рідкісноземельним компонентом, на що вказує зміна кольору на мікрофотографіях.

3.4.2. Другий етап кристалізації [374]

Дифрактограми термічно оброблених сплавів після другого етапу кристалізації представлені на рис. 3.29. Як і в попередньому випадку, сплави нагрівали зі сталою швидкістю 20 К/хв до температури, яка відповідає закінченню другого фазового перетворення (табл. 3.11). Результати Х-фазового аналізу вказують, що другий етап кристалізації, подібно як і перший, характеризується подальшим виділеннями Al. Розраховані значення середнього розміру крис-

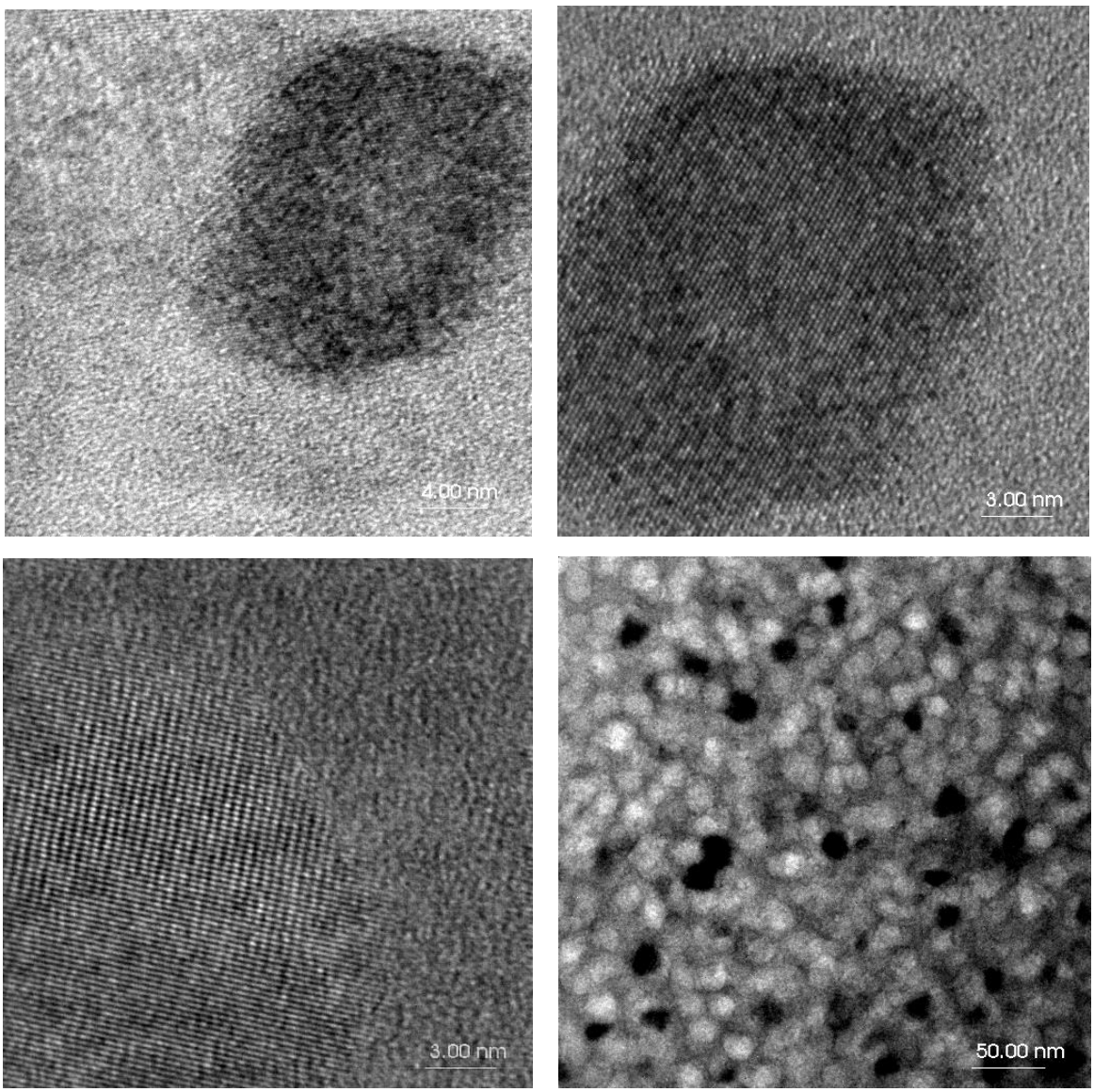


Рисунок 3.28 - HREM-зображення різних ділянок стрічки аморфного сплаву $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$,відпаленого протягом 1 год при 558±5 К.

талів Al, після другої стадії кристалізації наведено в табл. 3.13. Різниця в розмірах кристалів Al після першого (табл. 3.12) і другого етапів кристалізації досить незначна (за винятком сплаву $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$). Підтвердженням цього може слугувати подібність HREM–зображень об'єму сплаву одержаних після першого (рис. 3.26) та другого (табл. 3.30) етапів кристалізації.

Виходячи з того, що первинний етап нанокристалізації фактично є стадією нуклеації, процес вторинної кристалізації може відбуватися за трьома сценаріями, а саме: **А**) лише утворення нових зародків; **Б**) паралельне (одночасне) утворення нових вторинних зародків та ріст первинних нанокристалів; **В**) лише

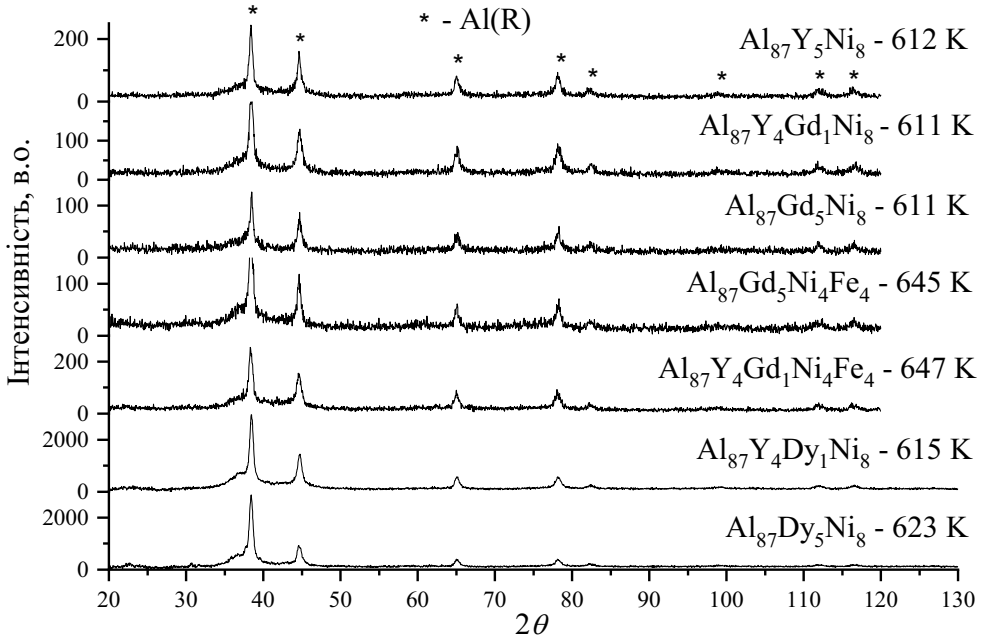


Рисунок 3.29 - Х-променеві дифрактограми АМС після другої стадії їх кристалізації (нагрівання зі швидкістю 20 К/хв до вказаної температури з подальшим відпалом протягом 1 год за цієї ж температури).

Таблиця 3.13 - Температура відпалу ($T_{відп}$) та усереднений діаметр (D) виділених нанокристалів Al після другого етапу кристалізації АМС на основі алюмінію

АМС	$T_{відп}$ ± 5, К	D, нм	АМС	$T_{відп}$ ± 5, К	D, нм
$Al_{87}Y_5Ni_8$	612	21 ± 4	$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$	647	25 ±5
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	611	14 ± 3	$Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$	615	63 ± 12
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	611	13 ± 3	$Al_{87}Dy_5Ni_8$	623	36 ± 7
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	645	35 ± 7			

ріст первинних зародків. Порівняльний аналіз даних табл. 3.12 та 3.13 свідчить, що варіант **А** спостерігається у випадку АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ та $Al_{87}Gd_5Ni_8$, оскільки розміри нанокристалів практично не змінилися під час другого етапу. Домінуючий ріст первинних зародків (варіант **В**) має місце лише для сплаву $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$, коли їх розмір зріс більше ніж у три рази. Для решти АМС (сплави $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ та $Al_{87}Dy_5Ni_8$), виходячи з того, що середній розмір нанокристалів збільшився лише на ~50%, можна за-

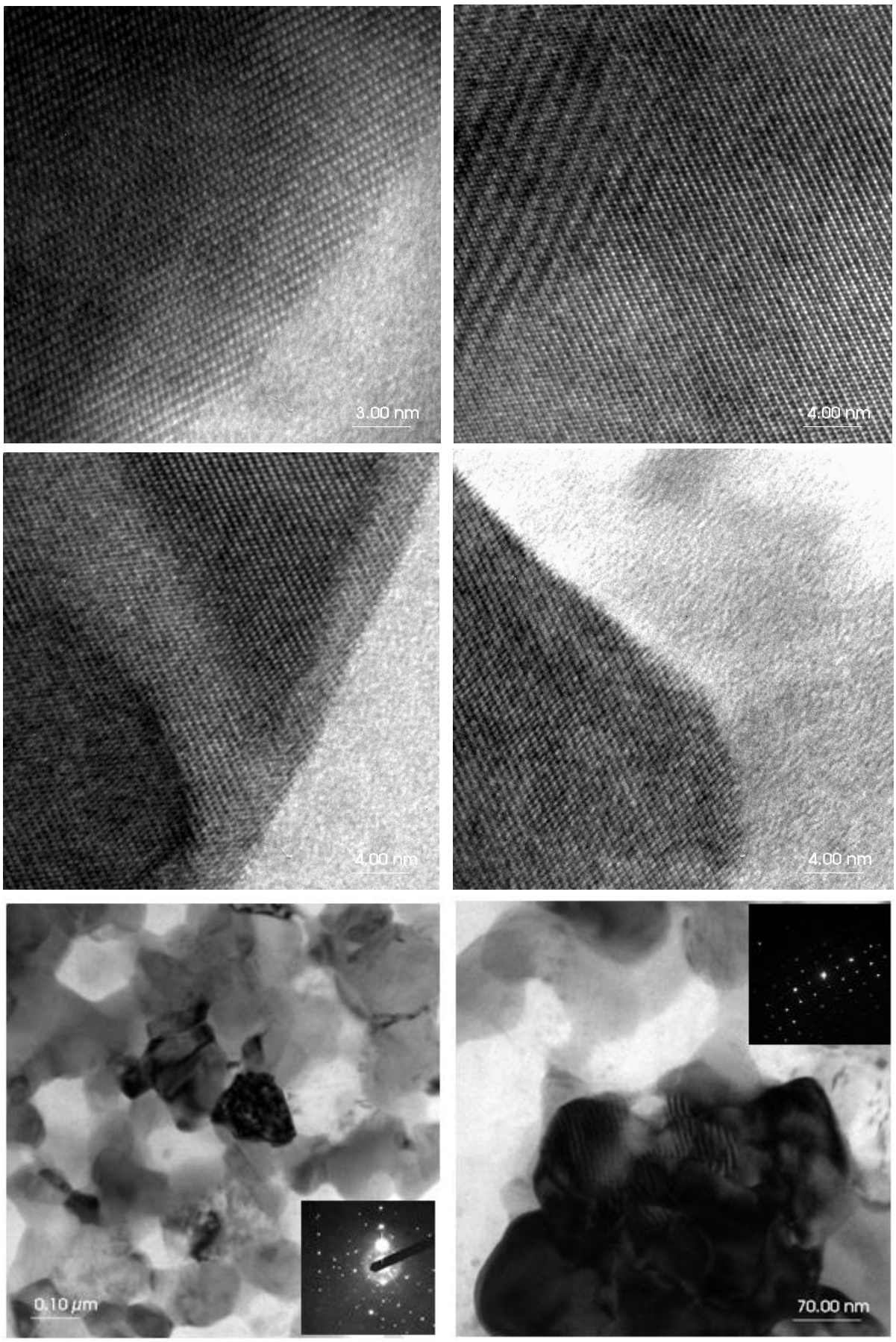


Рисунок 3.30 - HREM-зображення різних ділянок стрічки АМС $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$, відпаленої протягом 1 год при 645±5 К. Масштаб на фото.

пропонувати реалізацію саме варіанту **Б** – вторинна нуклеація з одночасним ростом первинних кристалів. Аналізуючи ці результати з точки зору якісного складу АМС, можна зробити висновок, що варіант **А** спостерігається головно для трикомпонентних сплавів, тоді як введення четвертого та п'ятого компонента сприяє реалізації механізму **Б**. І нарешті, можна припустити, що варіант **В** характерний насамперед для АМС, які містять Dy, оскільки саме для цих зразків характерні зафіксовані максимальні розміри кристалів (табл. 3.12 та 3.13) та узгоджуються з результатами наведеними в табл. 3.8.

Отримані результати вказують на те, що другий етап кристалізації відповідає головно виділенню з аморфної матриці вторинних (нової порції) кристалів Al. Для Y-, Y–Gd- та Gd-легованих сплавів розміри утворених під час першої та другої стадії кристалізації нанокристалів добре корелюють з E_{a1} та E_{a2} процесу (рис. 3.31). Водночас для $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$ та $Al_{87}Dy_5Ni_8$, ця кореляція порушується, що вказує необхідність додаткових досліджень процесів росту кристалів на першому та другому етапі кристалізації. Зокрема це стосується впливу на механізм та кінетику атомів Dy – спільного легуючого компонента як для АМС $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$, так і $Al_{87}Dy_5Ni_8$.

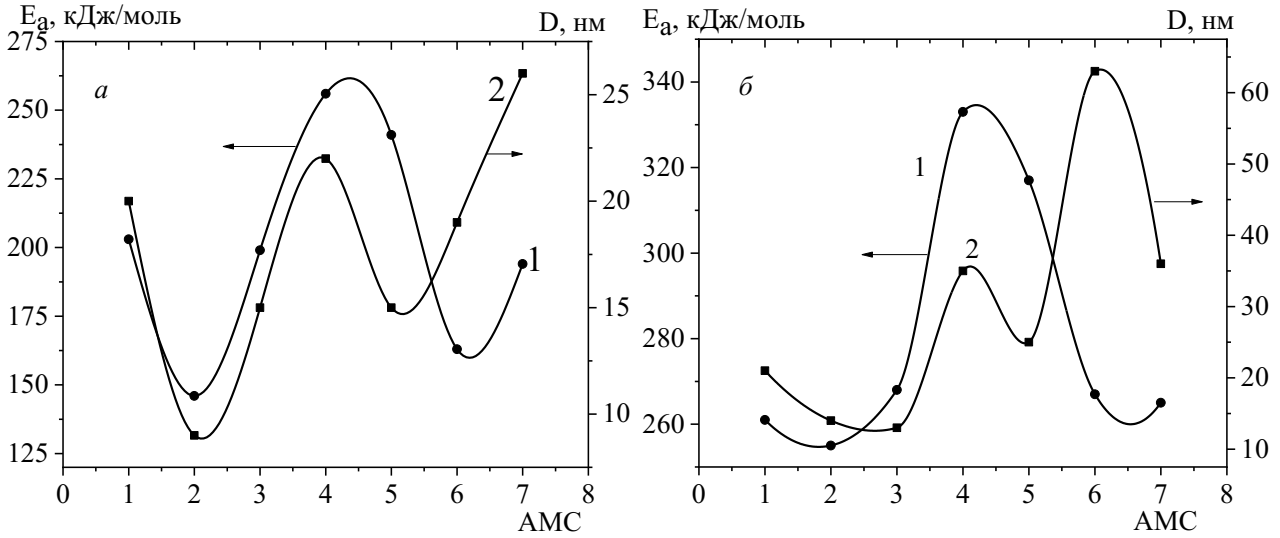


Рисунок 3.31 - Кореляційні залежності енергії активації (*1*) утворення нанокристалів від їх розмірів (*2*) у аморфних сплавах, відпалених 1 год за T_2 (*а*) та T_3 (*б*): *1* – $Al_{87}Y_5Ni_8$, *2* – $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, *3* – $Al_{87}Gd_5Ni_8$, *4* – $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$, *5* – $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$, *6* – $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$, *7* – $Al_{87}Dy_5Ni_8$

3.4.3. Третій етап кристалізації [376]

Х-променеві дифрактограми досліджуваних сплавів після третього (останнього) етапу кристалізації за температур $T_4 \pm 5$К наведено на рис. 3.32. Профілі дифрактограм свідчать про утворення добре вираженої кристалічної структури в усіх сплавах. Більшість спостережуваних рефлексів були ідентифіковані як кристали алюмінію, збагачені легуючими елементами Al(R). Окрім того для сплавів, які не містять Fe, ідентифіковано утворення інтерметалічних сполук складу $РЗМ_3Ni_5Al_{19}$ (РЗМ ≡ Y, Gd та Dy), що належать до структурного типу $Gd_3Ni_5Al_{19}$ [376] (рис. 3.33, *а*). Водночас з'ясовано, що сплави, які містять Fe кристалізуються з виділенням, окрім кристалів Al(R), також інтерметалічних сполук складу $РЗМM_4Al_8$ (РЗМ ≡ Y, Gd та Dy; M = Fe, Ni) структурного типу $CeMn_4Al_8$ (надструктура до $ThMn_{12}$) [377] (рис. 3.33, *б*). Уточнені методом Рітвельда параметри ґраток ідентифікованих інтерметалічних сполук (табл. 3.14) добре узгоджуються з літературними даними [377–383]. Слід окремо зазначити, що ІМС $Dy_3Ni_5Al_{19}$ була ідентифікована у сплаві $Al_{87}Dy_5Ni_8$ за суттєво нижчих

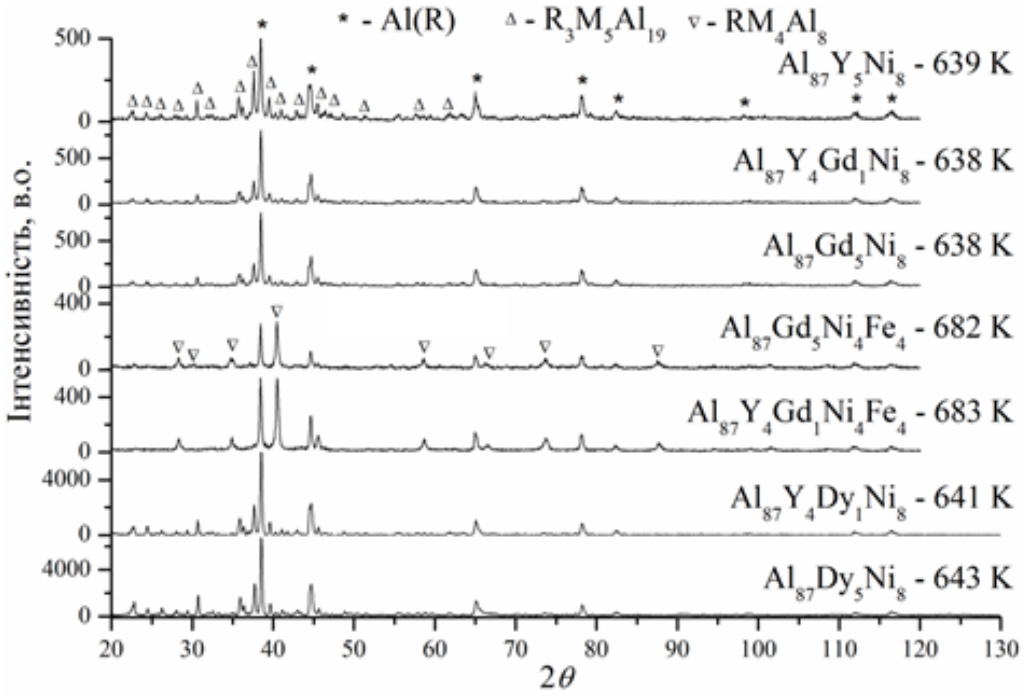


Рисунок 3.32 - Х-променеві дифрактограми досліджуваних АМС після третьої стадії їх кристалізації (нагрівання зі швидкістю 20 К/хв до вказаної температури з подальшим відпалом протягом 1 год за цієї ж температури).

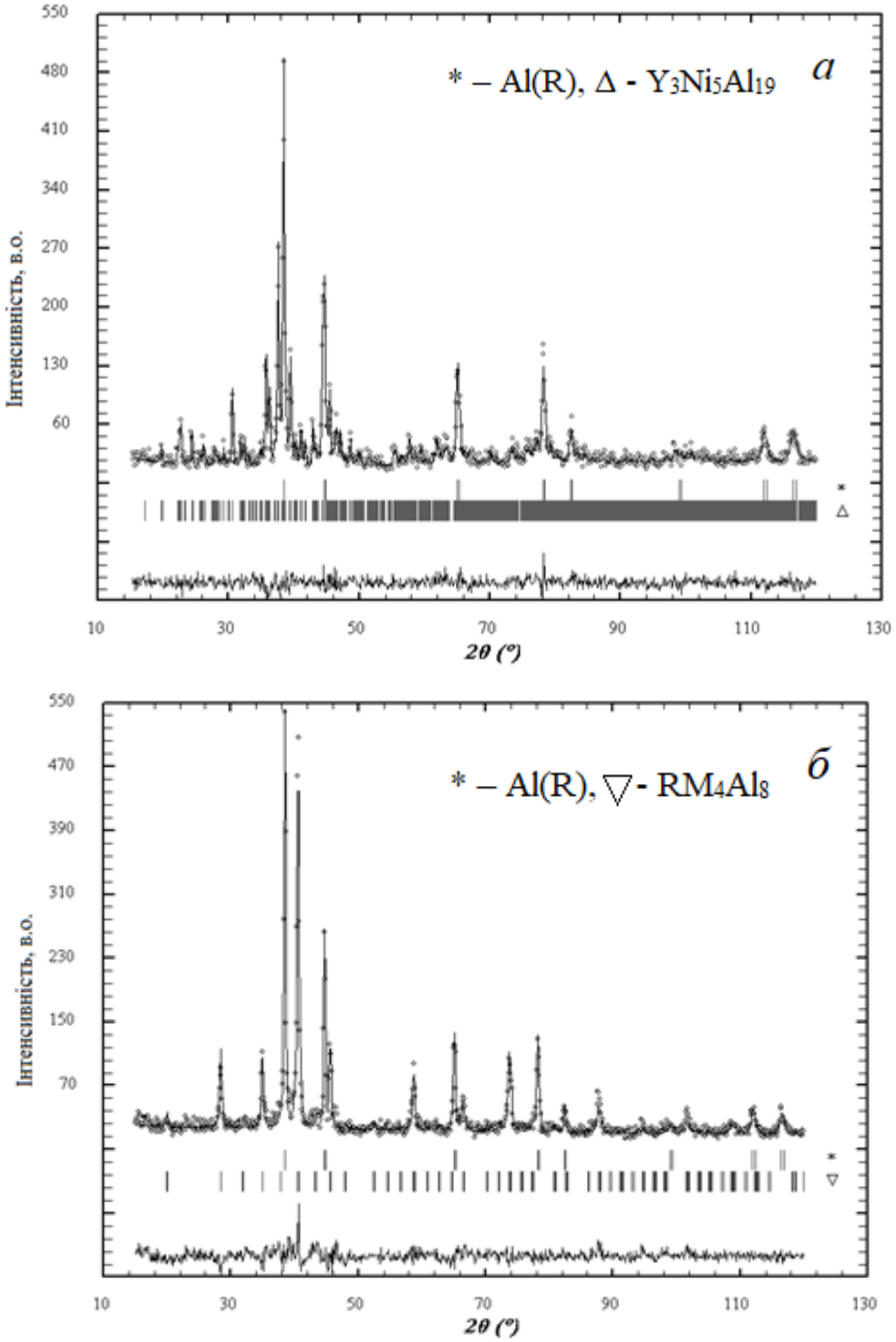


Рисунок 3.33 - Х-променеві дифрактограми зразків аморфних сплавів $Al_{87}Y_5Ni_8$ (*а*) та $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ (*б*) після їх повної кристалізації (відпал протягом 1 год за температур 639 (*а*) та 683 (*б*) К; швидкість попереднього нагрівання – 20 К/хв). Внизу наведено різницеві діаграми окремих фаз. Положення брегівських рефлексів: * – Al(R), Δ - $Y_3Ni_5Al_{19}$ (R_p = 14,7 %, R_{wp} = 19,7 %) (*а*); * – Al(R), ∇ –- РЗММ$_4$Al$_8$ (R_p = 17,5 %, R_{wp} = 23,9 %) (*б*).

Таблиця 3.14 - Параметри ґраток ІМС, ідентифікованих після третього етапу кристалізації АМС на основі алюмінію

АМС	Параметри ґратки			Ідентифіковані ІМС
	a, нм	*b*, нм	*c*, нм	
$Al_{87}Y_5Ni_8$	0,40779(9)	1,5988(3)	2,6982(6)	РЗМ$M_3Ni_5Al_{19}$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Dy)
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	0,40772(8)	1,5976(3)	2,7035(5)	
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	0,40857(4)	1,5986(1)	2,7036(2)	
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	0,8915(6)	–	0,5139(2)	*РЗМ*M_4Al_8 (M ≡ Fe, Ni)
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$	0,8884(4)	–	0,5138(1)	
$Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$	0,40730(5)	1,5960(3)	2,7017(4)	РЗМ$M_3Ni_5Al_{19}$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Dy)
$Al_{87}Dy_5Ni_8$	0,40685(5)	1,5941(2)	2,6975(3)	

температур порівняно з температурою третьої стадії кристалізації, а саме при $T > 580$ К (рис. 3.15). Таку різницю можна пояснити різним режимом термообробки зразків, а саме досягнення рівноважних умов під час відпалу протягом 1 год. Водночас дифрактограми, наведені на рис. 3.15, було отримано в динамічних умовах (під час нагрівання зразка з постійною швидкістю).

З іншого боку, у випадку сплаву $Al_{87}Y_5Ni_8$ на дифрактограмах (рис. 3.29) відсутні рефлекси сполук $Al_{23}Ni_6Y_4$ та Al_3Ni, ідентифіковані під час попередніх досліджень (рис. 3.9). З огляду на це, можна зробити висновок, що їх утворення має проміжний характер – ці інтерметаліди розкладаються з утворенням ІМС $Al_{19}Ni_5Y_3$ та Al(R) під час переходу системи в рівноважний стан за температури, яка відповідає третій стадії кристалізації.

3.4.4. Особливості кристалізація АМС $Al_{87}Dy_5Fe_8$ [384]

Як було зазначено вище (Розділ 3.4.2), шлях кристалізації сплаву $Al_{87}Dy_5Fe_8$ повністю відрізняється від інших досліджуваних АМС. Зокрема, на відміну від інших досліджуваних сплавів з таким же сумарним вмістом РЗМ та ПМ, його кристалізація відбувається в п’ять етапів. Х-променеві дифрактограми сплаву $Al_{87}Dy_5Fe_8$ після кожного з п’яти етапів кристалізації представ-

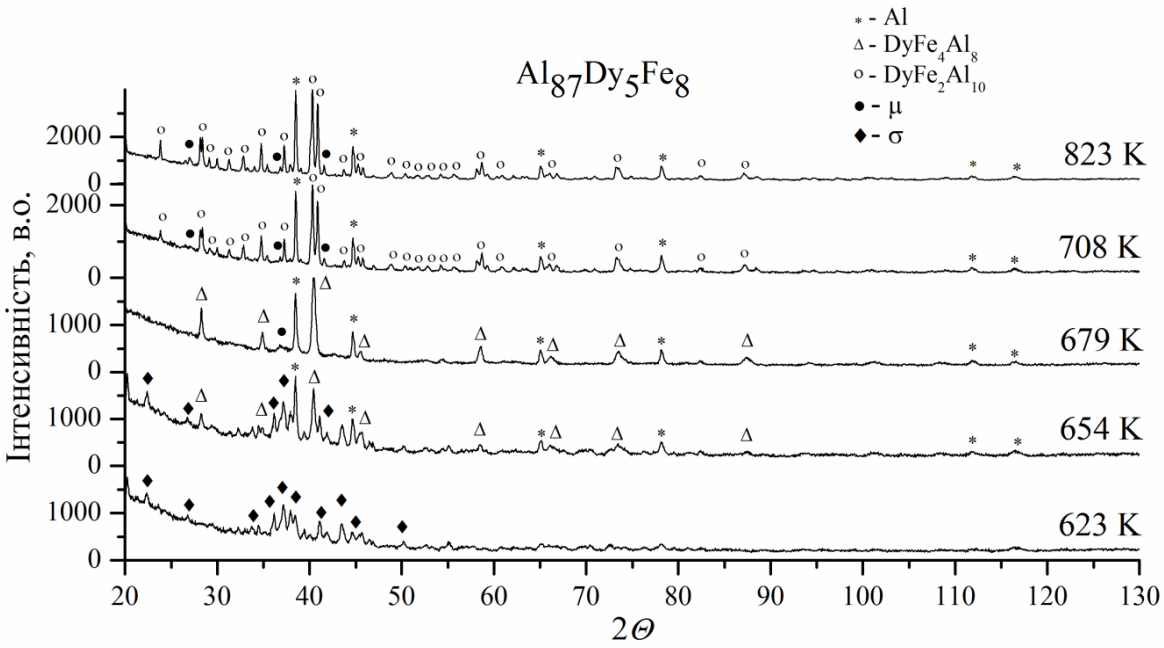


Рисунок 3.34 - Х-променеві дифрактограми сплаву $Al_{87}Dy_5Fe_8$ після кожного з п’яти етапів кристалізації. Зразки відпалені протягом 1 год при зазначених температурах; швидкість попереднього нагрівання – 20 К/хв.

лено на рис. 3.34. З’ясовано, що перша стадія кристалізації супроводжується головно формуванням неідентифікованої фази (σ-фаза), а також слідів кристалів твердого розчину Al(Dy). Після другої стадії кристалізації у зразку, окрім *σ*-фази та кристалів Al(Dy), також ідентифіковано ІМС $DyFe_4Al_8$ (СТ $CeMn_4Al_8$). Результатом відпалу при Т=679 К (третій етап кристалізації) є утворення ІМС $DyFe_4Al_8$ та виявлено сліди ще однієї неідентифікованої фази, позначеної як μ-фаза. Фазовий склад зразка після четвертої та п’ятої стадій кристалізації є практично ідентичним: Al(Dy), $DyFe_2Al_{10}$ (СТ $YbFe_2Al_{10}$) та μ-фаза.

3.5 Кількісна зміна фазового складу зразків під час кристалізації

Згідно з літературними даними [238–240], первинна кристалізація супроводжується в основному утворенням нанокристалів Al. В окремих випадках спостерігається утворення ІМС та Al, або ж лише ІМС, причому досить часто з невідомою структурою. Чіткої залежності утворення ІМС від вмісту чи типу РЗМ на перших стадіях кристалізації не спостерігається, проте їх можна знайти в продуктах кристалізації АМС із сумарним вмістом РЗМ та ПМ понад 12 ат.

%. Аналіз продуктів кристалізації АМС Al–RE–ПМ проведено за результатами авторів [6, 36, 38, 45–48, 50–57, 138]. З наведених у літературі даних можна зробити висновок про те, що збільшення вмісту РЗМ при однаковому вмісті ПМ сприяє утворенню ІМС на першій стадії кристалізації. Кількість стадій кристалізації може суттєво змінюватися (від 2 до 5) при порівняно незначному (~2 ат. %) збільшені вмісту РЗМ. При цьому, у РЗМ церієвої підгрупи (La, Ce, Sm) частіше спостерігається менша кількість стадій кристалізації (дві), ніж для підгрупи ітрію (три і більше).

Щодо впливу ПМ, то виділення ІМС спостерігається вже при вмісті Fe, Co і Cu ~5 ат. %, тоді як при вмісті Ni навіть ~10 ат. % може відбуватися лише кристалізація Al [238–240]. Тенденція до збільшення кількості етапів кристалізації, як і у випадку РЗМ, спостерігається при збільшенні вмісту ПМ.

Остання стадія кристалізації АМС супроводжується утворенням бінарних та тернарних ІМС, серед яких є і неідентифіковані. Коли утворення метастабільних фаз на проміжних стадіях кристалізації можна легко пояснити переходом від нерівноважного (аморфного) стану до рівноважного, то утворення неідентифікованих ІМС сполук на останньому етапі кристалізації свідчить про необхідність уточнення відповідних діаграм стану. Слід також вказати на те, що ідентифікація таких ІМС може бути утруднена, зважаючи на їх порівняно малу кількість у повністю кристалічному зразку сплаву. Тому дослідження кристалізації АМС часто спрямовані на ідентифікацію первинних або кінцевих продуктів кристалізації сплавів.

Отримані нами результати головно співпадають з основними закономірностями кристалізації, описаними в літературі [238–240]. Так результати Х-променевого фазового аналізу досліджуваних АМС після термічної обробки вказують на те, що первинній кристалізації відповідає лише утворення нанокристалів Al, подібно як і для другого етапу процесу. Результати уточнення параметрів комірки Al, представлені у таблиці 3.14, та їх порівняння з величиною 0,40494 нм (для чистого Al), дозволяє стверджувати, що першій стадії кристалізації відповідає виділення нанокристалів Al та твердого розчину Al(R). Детальний ана-

ліз результатів (табл. 3.14) показує, що максимальне відхилення від параметрів ґратки чистого Al після першої стадії спостерігається для АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$. Після ІІ-гої та ІІІ-ої стадій спостережувана різниця суттєво зменшується, що може свідчити про зменшення вмісту твердого розчину Al(R) в ході подальшої кристалізації. Подібний результат, проте не настільки чіткий, спостерігається і для інших досліджених сплавів.

За результатами Х-променевих дифракційних даних (рис. 3.35) за методикою, описаною у [382, 383], нами оцінено об'ємну частку кристалічної фази після І та ІІ етапів кристалізації АМС (див. табл. 3.15). Якщо після першого етапу частка кристалічної фази для усіх зразків складає ~30 % (за винятком $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$), то після другого – вже ~50 %, свідченням чого є також суттєве зростання інтенсивностей відповідних рефлексів на дифрактограмах зразків після ІІ-го етапу (рис. 3.29 порівняно з рис. 3.25).

Як відмічено вище, результати Х-променевого фазового аналізу зразків засвідчили виділення ІМС та Al після третього етапу кристалізації. Результати уточнення перерізу діаграми стану систем R-Ni-Al підтверджують існування тернарних сполук цього ж складу при тривалій термічній обробці [376–381]. Більше того, як свідчить рис. 3.35, фазовий склад двох зразків однакового складу $Al_{87}Y_5Ni_8$, а саме, одержаного в аморфному стані після одногодинної тер-

Таблиця 3.14 - Параметри комірки Al (*a* в нм) після І, ІІ та ІІІ етапу кристалізації зразків досліджених АМС

АМС	І етап	ІІ етап	ІІІ етап
$Al_{87}Y_5Ni_8$	0,4059(2)	0,4052(1)	0,40522(6)
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	0,4056(2)	0,4049(2)	0,40535(5)
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	0,4051(6)	0,4051(2)	0,40497(5)
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	0,4052(3)	0,4051(2)	0,40537(9)
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$	0,4050(4)	0,4053(2)	0,40516(7)
$Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$	0,4052(1)	0,4054(5)	0,40527(4)
$Al_{87}Dy_5Ni_8$	0,4056(1)	0,4057(7)	0,40515(3)

Таблиця 3.15 – Вміст кристалічної фази Al(R) у зразках АМС після I та II етапів їх кристалізації протягом 1 год

АМС	Вміст фази Al(R), об. ч. (± 0,05)		АМС	Вміст фази Al(R), об. ч. (± 0,05)	
	I етап	II етап		I етап	II етап
$Al_{87}Y_5Ni_8$	0,28	0,39	$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$	0,18	0,49
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	0,31	0,55	$Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$	0,32	0,45
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	0,29	0,46	$Al_{87}Dy_5Ni_8$	0,34	0,51
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	0,29	0,59			

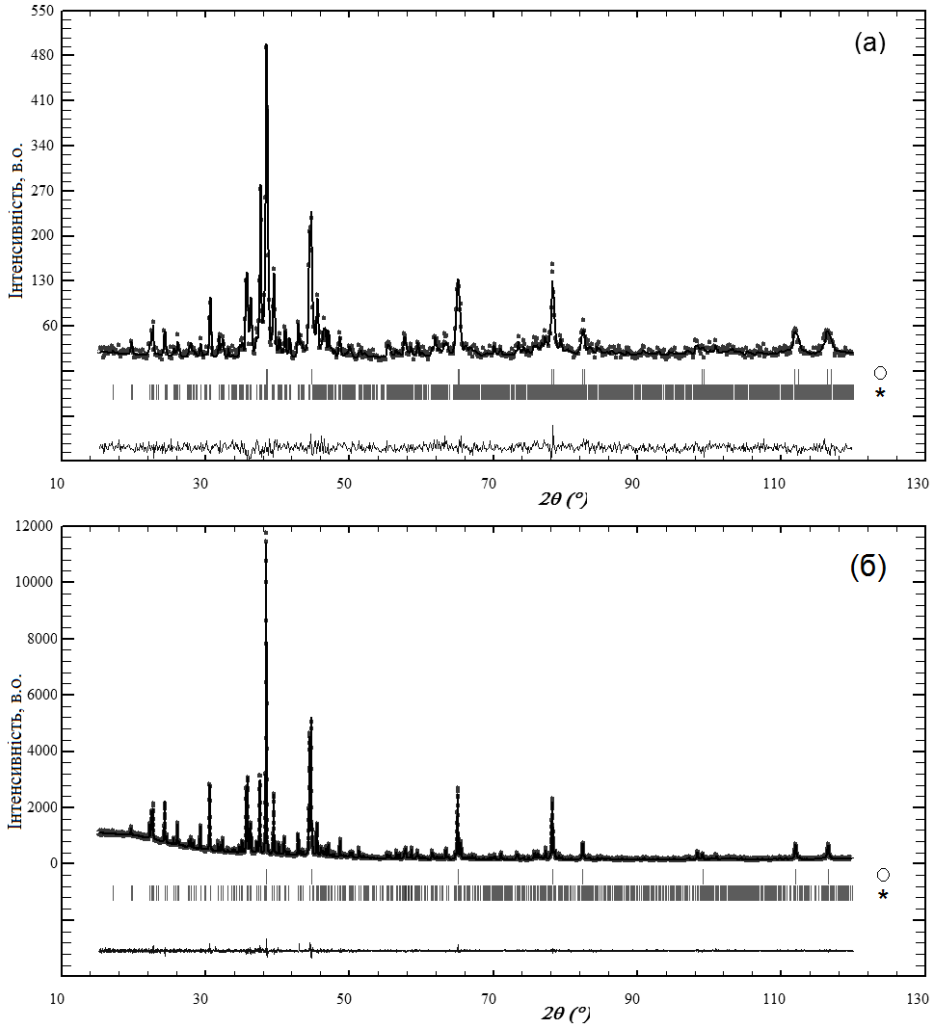


Рисунок 3.35 - Х-променеві дифрактограми зразка аморфного сплаву $Al_{87}Y_5Ni_8$ та різницеві діаграми (внизу): (*а*) аморфний зразок, приведений до кристалічного стану та (*б*) термодинамічно рівноважний сплав (див. коментар у тексті). Положення брегівських рефлексів Al (○) та $Y_3Ni_5Al_{19}$ (*): (*а*) R_p=14,8 %, R_{wp}=19,7 %; (*б*) R_p=3,75 %, R_{wp}=5,12 %.

мічної обробки (нагрівання із швидкістю 20 К/хв до 639 К) та другого, виготовленого методом електродугової плавки з подальшим відпалом протягом 4 місяців є однаковим. Було показано, що склад сплаву $Al_{87}Y_5Ni_8$ знаходиться безпосередньо на лінії фазової рівноваги <Al+$Y_3Ni_5Al_{19}$> відповідної діаграми стану потрійної системи. Таким чином, кристалізація цього аморфного сплаву відбувається за рівноважним механізмом впродовж 1 години і відповідає термодинамічно рівноважному стану системи Y-Ni-Al.

3.6 Термодинамічні характеристики структурування поверхні АМС системи Al–РЗМ–Ni/Fe [353, 354]

Зафіксувати зміни у структурному стані поверхні АМС дає змогу запропонований нами метод миттєвої реєстрації ЕРС (МРФ) [353, 354] гальванічного елемента типу

$$АМС_{крист.} \mid 0{,}001\ М\ водний\ розчин\ Al(NO_3)_3 \mid АМС_{відп.},$$

де використовуються два електроди однакового складу але різної структурованості, а саме повністю кристалічний зразок $АМС_{крист.}$ та його вихідний або відпалений аналог $АМС_{відп.}$. Елемент даного типу можна віднести до фізичних електрохімічних ланцюгів, підтвердженням чому є отримані значення ЕРС, які становлять величину порядку << 1 мВ. Високоентропійний метастабільний вихідний (частково кристалізований) зразок сплаву володіє більшою вільною енергією порівняно з відносно стабільним кристалічним АМС-електродом, а тому виконуватиме роль аноду. Тож в результаті замикання електричного кола $АМС_{відп.}$-електрод відіграє роль негативного електрода і, окиснюючись, надсилає іони у розчин, тоді як на стабільнішому кристалічному електроді відбуватиметься процес відновлення.

Отримані результати свідчать (рис. 3.36 та табл. 3.16), що зі збільшенням температури розчину зміна енергії Ґіббса швидко прямує до нуля, причиною чому можуть бути процеси формування захисних оксидних шарів, які утруднюють перенесення електронів через межі електрод | розчин електроліту. Під-

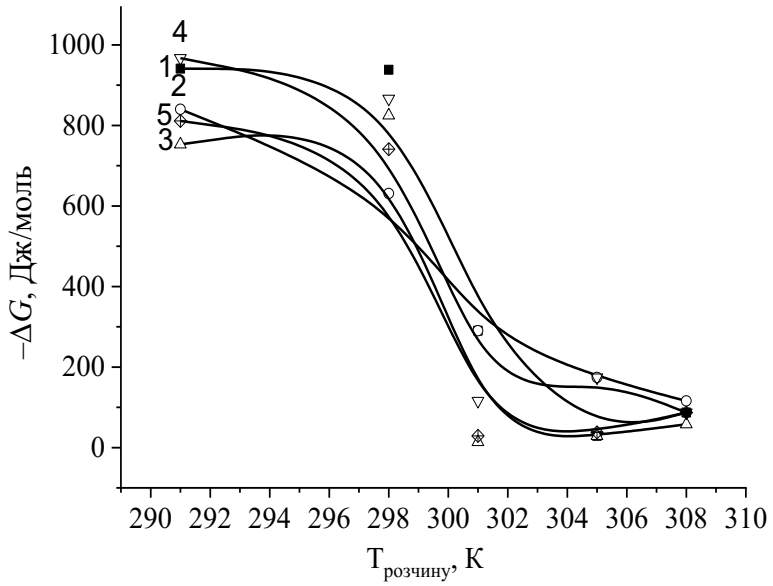


Рисунок 3.36 - Зміна з температурою енергії Ґібсса гальванічного елемента $АМС_{крист.}$ | 0,001 М водн. р-н $Al(NO_3)_3$ | $АМС_{відп.}$, де: *1* – $Al_{87}Ni_8Y_5$; *2* – $Al_{87}Ni_8Gd_5$; *3* – $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$; *4* – $Al_{87}Ni_8Dy_5$; *5* – $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$.

твердженням цього припущення можуть слугувати від'ємні значення температурного коефіцієнта гальванічного елемента ($dE / dT < 0$), а значить виконувана ним електрична робота робота менша за енергію, яка виділяється в ході окисно-відновних електродних реакцій.

Внаслідок термічної модифікації АМС відбувається структурування не тільки об'єму, але й, насамперед, поверхні АМС. Оскільки, ентропія є мірою невпорядкованості системи, то за зменшенням ΔS дослідженого гальванічного елемента можна оцінити вміст кристалічної фази у досліджуваному електроді ($АМС_{відп.}$) порівняно з стандартом ($АМС_{крист.}$), для якого частка кристалічної фази X_{cr} мала б становити 1 (100%). Проте у формуванні Гальвані-потенціала на межі електрод | розчин електроліту першочергову роль відіграє також стан поверхні електроду. Більше того, під час анодного процесу матиме місце розчинення саме високоентропійних аморфних поверхневих ділянок, а не нанокристалів Al. Тож мова має йти про вміст кристалічної фази не у всьому об'ємі зразка (електрода), а лише в його поверхневому шарі, який безпосередньо контактує з електролітом.

Таблиця 3.16 - Термодинамічні характеристики гальванічного елемента АМС$_{крист.}$ | 0,001 М водн. р-н $Al(NO_3)_3$ | АМС$_{відп.}$, де АМС$_{крист.}$ – повністю кристалічний зразок (відпалений протягом 1 год за температури закінчення третьої стадії кристалізації), АМС$_{відп.}$ – відпалений за температури 473 К

Тривалість відпалу, хв	АМС				
	$Al_{87}Y_5Ni_8$	$Al_{87}Gd_5Ni_8$	$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	$Al_{87}Dy_5Ni_8$	$Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$
–ΔG, Дж/моль					
0	338,7	165,0	367,7	57,9	49,2
15	75,3	37,6	46,3	40,5	31,8
30	20,3	11,6	20,3	40,5	14,5
45	20,3	8,7	20,3	17,4	11,6
60	23,2	5,8	17,4	11,6	11,6
ΔE/ΔT, мВ/К					
0	–0,17	–0,13	–0,07	–0,19	–0,17
15	–0,07	–0,057	–0,26	–0,13	–0,1
30	–0,07	–0,03	–0,07	–0,14	–0,03
45	–0,08	–0,04	–0,05	–0,04	–0,04
60	–0,026	–0,02	–0,03	–0,06	–0,05
ΔS, Дж/моль·К					
0	49,2	37,6	20,3	55,0	49,2
15	20,3	16,5	75,3	37,6	29,0
30	20,3	8,7	20,3	40,5	8,7
45	23,2	11,6	14,5	11,6	11,6
60	7,5	5,8	8,7	17,4	14,5
Вміст кристалічної фази X_{cr} у поверхневих шарах					
60	0,18	0,18	0,75	0,46	0,42

Наведені у табл. 3.16 результати свідчать, що збільшення тривалості відпалу і, відповідно частки кристалічної фази в поверхневих шарах, призводить до зменшення абсолютних значень як зміни енергіє Ґіббса, так і ентропії сконструйованих гальванічних елементів. При цьому внаслідок одногодинного відпалу вміст кристалічної фази у досліджених зразках становить від 18 до

75 % залежно від елементного складу АМС. Порівняння значень поверхневого (табл. 3.16) та об'ємного (табл. 3.9) вмісту кристалічної фази показує, що дані для сплавів $Al_{87}Y_5Ni_8$ та $Al_{87}Gd_5Ni_8$ практично збігаються, що підтверджує адекватність запропонованого підходу. Водночас у випадку Dy-легованих АМС вміст кристалічної фази в поверхневих шарах оцінено у ~40 %, а для п'ятикомпонентного сплаву $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ – у 75%. Проте такі результати цілком узгоджуються з відміченим вище фактом розшаруванню аморфних фаз, чому сприяє часткова заміна Y саме на Gd або Dy (див. Розділ 3.22, та 3.23).

Отож метод МФЕ дає змогу достатньо просто та з достатньою точністю оцінити частку кристалічної фази в поверхневих шарах, що робить його унікальним у дослідженні АМС. Для порівняння, метод Х-променевої дифракції дає змогу визначати наявність кристалічних фаз при їх вмісті в об'ємі зразку не менше як 2–6 мас. %, а у випадку дослідження поверхневих шарів використання даного методу викликає серйозні експериментальні труднощі.

Висновки до Розділу 3

Отримані результати Х-променевих дифракційних досліджень вказують на кластерну структуру вихідних зразків АМС системи Al–РЗМ–Ni/Fe (РЗМ ≡ Y, Gd та Dy), яка характеризується щільно упакованою укладкою атомів різного сорту шляхом утворення кластерів з високим значенням координаційного числа (~12). Першу координаційну сферу головно формують атоми алюмінію, проте з'ясовано, що формування ближнього порядку відбувається також з утворенням зв'язків РЗМ–Al та (Ni, Fe)–Al. Заміна Y на Gd та Dy викликає зростання впорядкованості найближчого оточення атомів за рахунок утворення атомами РЗМ міцнішого хімічного зв'язку з атомами Al. Водночас заміна Ni на Fe викликає деяке зниження впорядкування локального атомного розподілу.

Згідно з даними ДСК-досліджень, кристалізація досліджуваних АМС в відбувається в три етапи (за виключенням сплаву $Al_{87}Dy_5Fe_8$), при цьому зі збільшенням швидкості нагріву простежується підвищення температур початку усіх трьох стадій. На першому та другому етапі кристалізації (в ізотермічних

умовах) спостерігається виділення нанокристалів твердого розчину рідкісноземельного елемента в алюмінії Al(R). Проте, якщо первинний етап нанокристалізації є фактично стадією нуклеації, то процес вторинної кристалізації відбувається за трьома сценаріями. У випадку трикомпонентних сплавів (АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ та $Al_{87}Gd_5Ni_8$) головно відбувається утворення нових зародків, тоді як введення четвертого та п'ятого компонента (сплави $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ та $Al_{87}Dy_5Ni_8$) сприяє паралельному утворенню нових вторинних зародків та росту первинних нанокристалів. І, нарешті, для АМС $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$ характерним є домінуючий ріст первинних зародків. Під час третього етапу процесу відбувається повна кристалізація зразків, яка супроводжується виділенням (окрім кристалів алюмінію, збагачені легуючими елементами Al(R)) інтерметалічних сполук складу $Al_{19}Ni_5РЗМ_3$ або $Al_8M_4РЗМ$ (для сплавів, які не містять та містять Fe в своєму складі, відповідно). Особливістю кристалізації АМС $Al_{87}Dy_5Fe_8$ є її п'ятистадійність, формування поряд з нанокристалами твердого розчину Al(Dy) неідентифікованої μ-фази (3–5 стадії), а також утворення ІМС Al_8Fe_4Dy (2–3 стадія) і $Al_{10}Fe_2Dy$ (4–5 стадії).

При цьому заміна Y на Dy/Gd знижує температуру нанокристалізації приблизно на 20–30 К, тоді як легування АМС залізом призводить до суттєвого підвищення їх термічної стійкості. Підтверджують даний висновок також знайдені значення E_a окремих стадій процесу. Зокрема, для першого етапу нанокристалізації найнижчі значення E_a = 116–133 кДж·моль спостерігаються для АМС що містять Y, Y–Gd та Y–Dy; другий етап кристалізації характеризується зростанням $E_{a,x2}$ від 265–270 до 317–333 кДж/моль при заміщення 4 ат. % Ni на Fe. Водночас для третього стадії процесу значення енергії активації приблизно однакові і становлять ~210–230 кДж/моль.

Просторовий механізм росту кристалічної фази у сплавах визначено за моделлю Матусіта. З'ясовано, що нанокристали алюмінію у сплаві $Al_{87}Y_5Ni_8$ ростуть у двох напрямках, тоді як заміна Y на Gd призводить до росту нанокристалів у одному напрямку, а Y на Dy – до утворення 0D (нульвимірних)

структур, які при найменшому температурному впливі переходять в одновимірні (1D).

Детальніший аналіз структурних змін АМС системи Al-РЗМ-Ni, проведений в динамічних умовах на прикладі сплавів $Al_{87}Ni_8Y_5$ та $Al_{87}Ni_8Dy_5$ показав, що при нагріванні до температури кристалізації спостерігається формування мікрообластей з різним типом ближнього упорядкування, яке відповідає структурі чистого Al або ІМС Al_3Ni. Встановлено, що зі зростанням температури на першій стадії кристалізації має місце формування первинних нанокристалів Al, розподілених в суміші двох суміші двох аморфних фаз ($A\Phi_1$ та $A\Phi_2$) з різним хімічним складом та характером ближнього упорядкування Такий результат свідчить про суттєву перебудову структури вихідної аморфної фази в процесі зародження та росту нанокристалів Al. При подальшому нагріванні АМС $Al_{87}Ni_8Y_5$ зафіксовані рефлекси інтерметалічних сполук $Al_{23}Ni_6Y_4$ та Al_3Ni, утворення яких відбувається відповідно до евтектичного механізму перетворення:

$$A\Phi_1 \rightarrow Al + Al_{23}Ni_6Y_4; \qquad A\Phi_2 \rightarrow Al + Al_3Ni.$$

$$A\Phi_1 + A\Phi_2 \rightarrow Al + Al_{23}Ni_6Y_4 + Al_3Ni.$$

Водночас подальша кристалізація АМС $Al_{87}Ni_8Dy_5$ відбувається з формуванням інтерметалічної сполуки $Al_{19}Ni_5Dy_3$ відбувається відповідно до рівняння

$$Ni + A\Phi_1 \rightarrow Al + Al_{19}Ni_5Dy_3.$$

Окремо слід зазначити, що хоча потрійні системи R-M-Al вивчено досить систематично, проте жодна з бінарних чи тернарних сполук, які знаходяться на термодинамічно рівноважній діаграмі стану цих систем, не ідентифікується як згадані вище σ- чи μ-фази. При цьому σ-фазу слід вважати метастабільною, оскільки вона існує лише на проміжних стадіях кристалізації АМС $Al_{87}Dy_5Fe_8$, тоді як μ-фаза присутня у кінцевих продуктах кристалізації АМС. Однак неможливість ідентифікації останньої як однієї з відомих ІМС, що кристалізуються у потрійній системі Dy-Fe-Al, може свідчити про те, що діаграма стану цієї системи потребує уточнення.

РОЗДІЛ 4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМС СИСТЕМИ Al–РЗМ–Ni/Fe, де Y, Gd ТА Dy [355, 384–395]

Матеріали, в тому числі, металеві сплави, які містять структурні елементи нанометрового діапазону проявляють суттєво інші властивості порівняно з металевими структурованими матеріалами ідентичного хімічного складу. Причини, які визначають ці відмінності наноматеріалів, полягають у різних енергетичних станах «внутрішніх» атомів, що знаходяться у глибинних шарах матеріалу та атомів на межі фаз (поверхня, кластери). Сили, які діють на перші, є взаємоскомпенсованими, тоді як поверхневі атоми є нерівноважними і, як наслідок, володіють вищою енергією. Саме це зумовлює термодинамічну нестійкість аморфного і нанокристалічого станів, яка проявляється в їх схильності до кристалізації у широкому діапазоні температур. За вищих температур у поверхневому шарі виникає сильна деформація кристалічної ґратки (навіть аж до зміни її типу), яка зумовлює принципову зміну магнітних, міцнісних, електропровідних властивостей матеріалу. Тому навіть незначні зміни фізико-хімічних властивостей зразків під час їх нагрівання, зокрема електроопору, можуть стати важливим джерелом інформації як для розвитку теорії кристалізації твердого тіла, так і для розв’язання прикладних задач застосування подібних матеріалів.

4.1. Електричні властивості [355, 385–387]

Порівняно з АМС, питомий опір чистих металів з відносно досконалою кристалічною ґраткою є суттєво менший і становить $\rho < 0{,}1$ мкОм·м. Результатом введення легуючих додатків чи сплавляння декількох металів є збільшення ρ до ~10 мкОм·м. Тож загалом діапазон значень питомого опору металічних провідників складає три порядки і визначається температурою, деформацією зразка, напруженістю магнітного поля, тиском тощо.

Зміну питомого електричного опору досліджених АМС під час їх нагрівання від кімнатної температури до 1000 К зі швидкістю 4,7 К/хв представлено на рис. 4.1 та 4.2. Характер отриманих температурних залежностей є подібний до тих, що спостерігали стосовно інших аморфних систем [209–211]. Детальніший аналіз залежностей $\rho = f(T)$ свідчить, що незалежно від складу АМС можна виділити п’ять характерних температурних інтервалів (див. рис. 4.1) щодо зміни електроопору зі зростанням температури (табл. 4.1). Протягом I-го етапу нагрівання значення ρ залишається практично постійним, проте після досягнення деякої критичної температури має місце стрімке зниження електроопору, яке відбувається у дві стадії (температурні інтервали II та III, відповідно). При цьому швидкість зменшення електроопору для всіх досліджених АМС є завжди вищою на стадії III. Додатково слід зазначити, що розраховані значення температурного коефіцієнту опору (ТКО) для всіх зразків в температурному інтервалі від 300 до T_{x1} є від’ємними (див. табл. 4.1), тобто досліджені АМС себе поводять не як класичні провідники першого роду. Такий ефект, ймовірно, пов’язаний зі зростанням впорядкованості (ступеня кристалічності) АМС при підвищенні температури. Протягом IV та V температурного інтервалів електроопір зразків зростає. Проте, якщо на стадії IV це зростання є незначним, то на фінальному етапі нагрівання ρ змінюється фактично стрибкоподібно.

Порівняння температурних інтервалів змін електроопору (рис. 4.1) з даними ДСК досліджень (рис. 3.19) свідчить про практично повне співпадання II-IV ділянок на залежностях $\rho = f(T)$ з трьома етапами кристалізації. Утворення первинних кристалів призводить до зменшення ρ (збільшення електричної провідності) зразків (стадії II та III) за рахунок збільшення точок електричного контакту між окремими кристалами. Поява невеликих областей (нанобластей) чистого алюмінію в невпорядкованій аморфній матриці з розмірами, значно більшими за міжатомні відстані та, по суті, з меншим питомим опором, призводить до зменшення загального опору. Чим більша об’ємна частка таких мікрообластей, тим менший питомий опір зразка. Це питання детально обговорене авторами праці [216]. При високих температурах формується кластерна зона з пев-

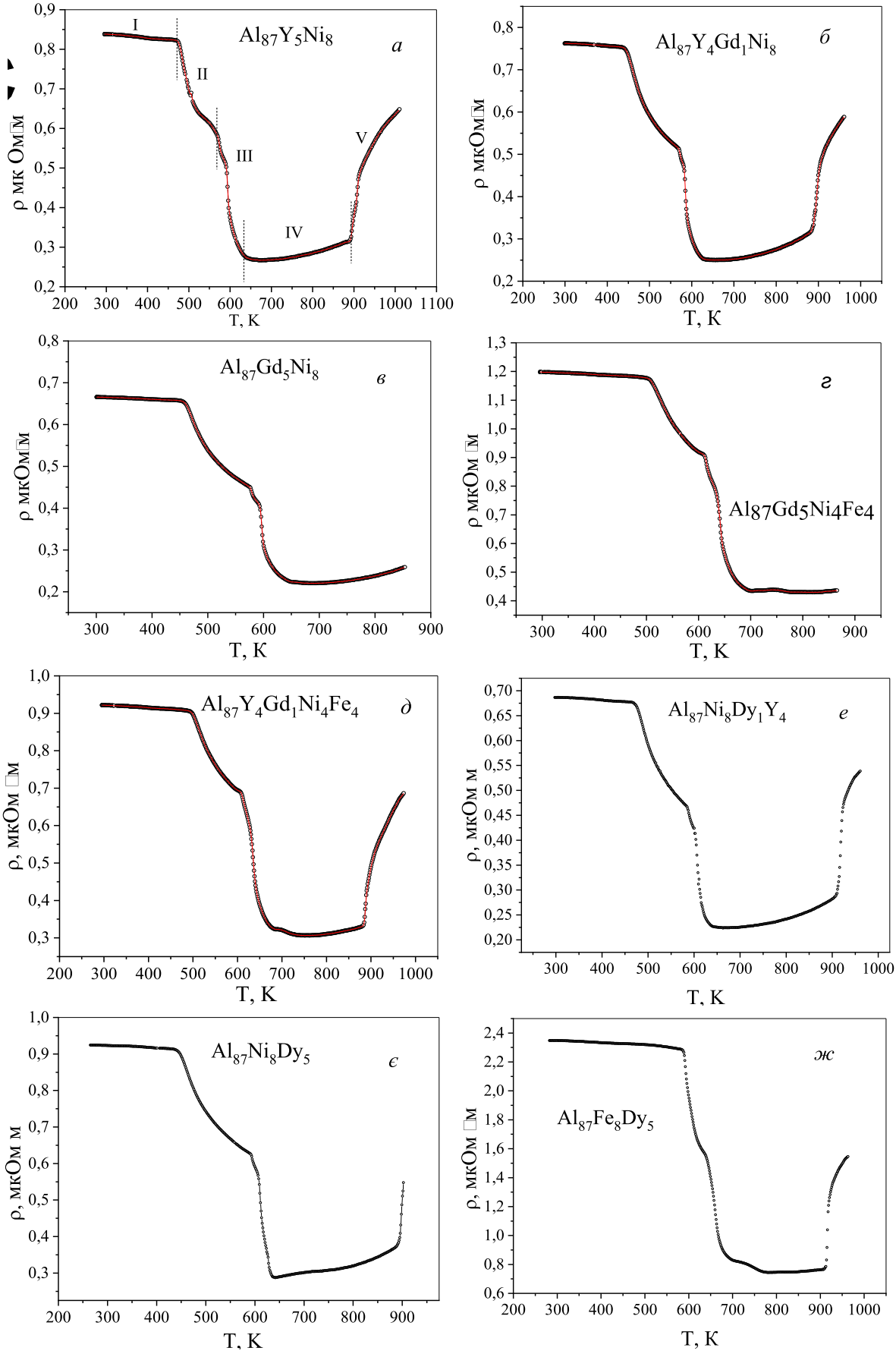


Рисунок 4.1 - Залежність питомого електроопору від температури для досліджуваних АМС (швидкість нагрівання 4,7 К/хв).

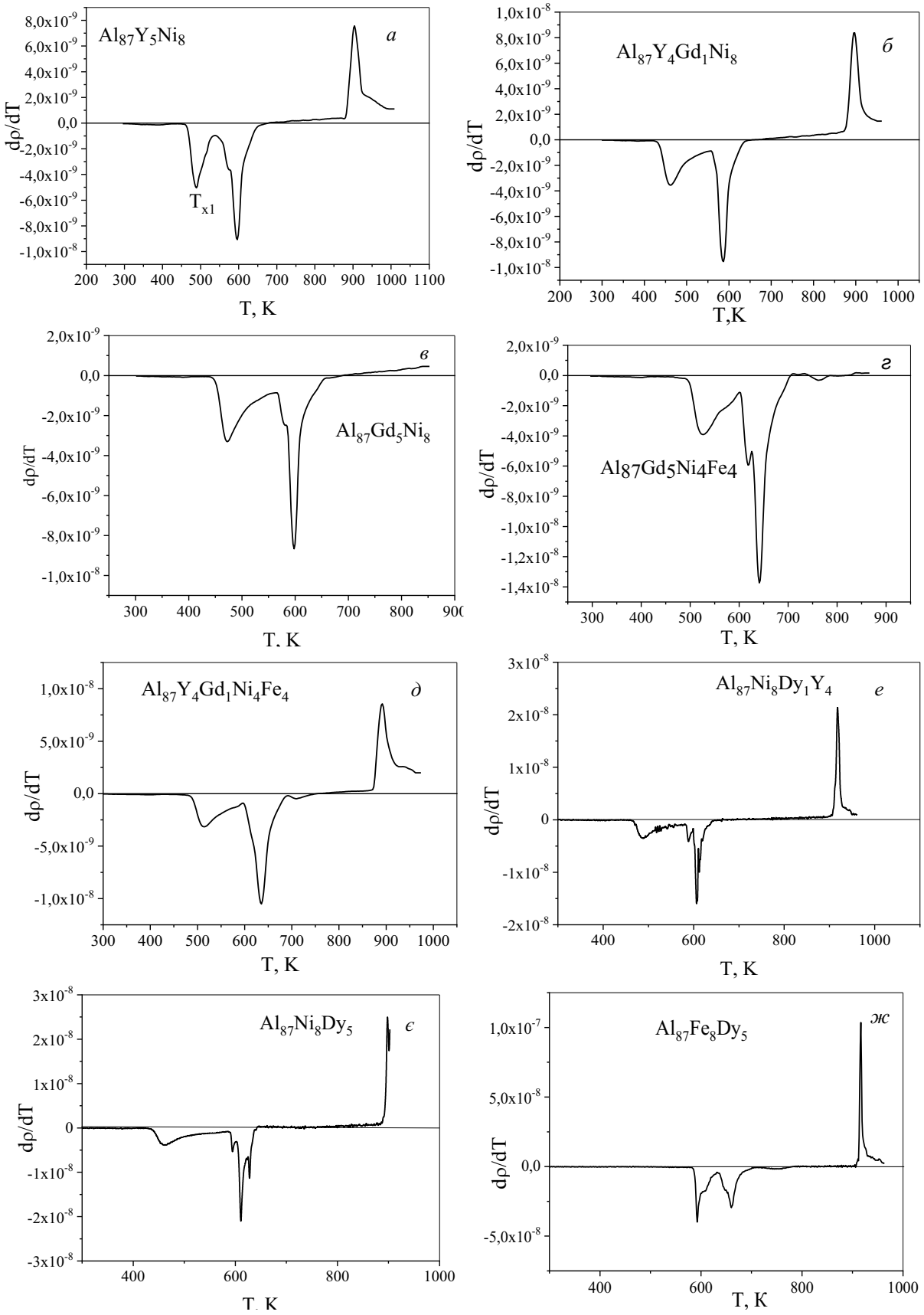


Рисунок 4.2 - Диференціальні залежності питомого електроопору від температури для досліджуваних АМС на основі алюмінію (швидкість нагрівання 4,7 К/хв)

ним розподілом рівноважних вакансій у кластерах, що забезпечує відносну стабільність опору у певному температурному інтервалі (стадія IV) залежно від хімічного складу сплаву. Проте, кількість нанокристалів починає незначно зменшуватися в результаті збільшення їх розміру, результатом чого є деяке збільшення ρ. Надалі відбувається швидка кристалізація, зумовлена температурною активізацією дифузних потоків. Тож при досягненні T ~900 К зразки стають практично повністю кристалічними та поводять себе як типові електронні провідники, що пояснює подальше різке (рис. 4.1, *а, б, д* та *е*) збільшення електроопору. Автори [209, 216] зниження електроопору пояснювали утвореннння наночастинок fcc-Al внаслідок кристалізації. Дві інші стадії, на їхню думку відповідають появі фаз Al_3Ni та Al_3РЗМ, а також утворенню метастабільної сполуки, як це було показано в роботі [209]. При цьому відзначалося малу ймовірність утворення потрійних сполук в умовах експерименту. Було також запропоновано, що зменшення електроопору може бути пов'язане з перетворенням інтерметалічної сполуки Al_3РЗМ з кубічної в ромбічну структуру. Проте, з огляду на порівняно малий її питомий вміст у досліджених зразках, цим ефектом можна знехтувати.

Вплив елементного складу АМС на величину ρ детально досліджено нами для кімнатної температури (300 К). Як свідчать результати узагальнені в табл. 4.1, заміна Y на Gd у базовому сплаві $Al_{87}Y_5Ni_8$ (як часткова так і повна – сплави $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ та $Al_{87}Gd_5Ni_8$, відповідно) призводить до зниження електроопору. Подібний ефект спостерігається і при частковій заміні Y (1 ат. %) на Dy (сплав $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$), проте результатом повного заміщення Y на Dy є зворотний ефект, а саме підвищення електроопору (сплав $Al_{87}Dy_5Ni_8$). Таким чином, вплив РЗМ на електричні властивості АМС носить складний характер. Водночас, взаємозаміна 3*d*-елементів, а саме Ni на Fe (сплав $Al_{87}Gd_5Ni_8 \rightarrow Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$, сплав $Al_{87}Dy_5Ni_8 \rightarrow Al_{87}Dy_5Fe_8$) призводить до суттєвого підвищення електроопору, подібно як і для інших досліджуваних АМС. Спостережуване зниження електроопору найімовірніше пов'язане із вкладом валентних електронів РЗМ у загальну провідність АМС. Водночас, зростання електроопо-

Таблиця 4.1 - Значення електроопору (ρ_{300} ± 0,02 мкОм·см) зразків алюмінієвих АМС за Т=300 К, температурний коефіцієнт опору α (± $0{,}1\cdot10^{-11}$ Ом·К)* та температури фазових переходів T_x (± 1 К), визначені з рис. 4.2.

АМС	ρ_{300}, мкОм·см	$\alpha\cdot10^{11}$, Ом·К	T_{x1}, К	T_{x2}, К	T_{x3}, К	T_{x4}, К	T_{x5}, К
$Al_{87}Y_5Ni_8$	0,84	–10,0	485	574	594	–	–
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	0,76	–6,6	457	572	585	–	–
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	0,67	–5,7	471	578	597	–	–
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	1,20	–9,4	523	614	641	–	–
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$	0,92	–7,5	513	613	635	–	–
$Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$	0,69	–6,4	489	589	609	–	–
$Al_{87}Dy_5Ni_8$	0,92	–6,4	462	595	610	628	–
$Al_{87}Dy_5Fe_8$	2,34	–16,1	592	608	647	660	749

*Примітка: Для температурного інтервалу 300 К - T_{x1}

ру в результаті підвищення вмісту Fe (взаємозаміна 3*d*- елементів Ni на Fe) можна трактувати як заповнення вакантних 3*d*-орбіталей ПМ електронами Al та РЗМ. Сумарний вміст РЗМ та ПМ у всіх досліджуваних АМС є однаковим, тому зміни в електроопорі, згідно з висновками авторів [209], повинні бути незначними, що суперечить отриманим нами результатам. Особливо значні зміни спостерігаються для сплавів, легованих Fe тож можна припустити, що причиною таких розбіжностей є чутливість електроопору до структури вихідних АМС. Ще чіткіша залежність від вмісту РЗМ та ПМ проявляється для величини ТКО (табл. 4.1). Як часткова, так і повна заміна Y на Gd у базовому сплаві призводить до поступового зростання величини ТКО. Подібні зміни спостерігаються і в сплавах з Dy. Водночас додатки Fe (повне або часткове заміщення Ni), навпаки, знижують величину ТКО в усіх випадках.

За результатами, наведеними на рис. 4.2, нами визначено температури нанокристалізації зразків АМС як температури за яких спостерігалися зміни характеру електроопору зразків. При цьому зазначимо, що спостерігається деяке неспівпадіння температурних інтервалів трьох стадій нанокристалізації АМС

знайдених за результатами ДСК-аналізу (табл. 3.6) та вимірювання електроопору (табл. 4.1). Значення температур початку етапів зміни електроопору є дещо нижчими, що на нашу думку, пов'язано з меншою швидкістю нагріву зразків (4,7 К/хв проти 10–20 К/хв під час ДСК-досліджень). Водночас є очевидним, що електроопір більш чутливий до зміни першої координаційної сфери у вихідних АМС та характеризує процеси упорядкування структури АМС значно точніше та швидше, не потребуючи на відміну від методів ДСК, ТЕМ чи Х-променевої дифракції, дорогого обладнання [209–213].

4.2. Магнітні властивості АМС системи Al-Ni-РЗМ [355]

Створення матеріалів з комплексом нетипових фізичних властивостей є визначальним фактором при розробці нових приладів і пристроїв. До таких нових матеріалів, безумовно, належать металеві скла і нанокристалічні сплави на їх основі, які вирізняються, зокрема, своїми магнітними властивостями. Так сплавам на основі заліза характерна мала коерцитивна сила (0,5–1,0 А/м) та висока намагніченість насичення, що перевищує 1,4 Тл. Ще більш високі гістерезисні властивості були отримані при дослідженні сплаву $Co_{70}Fe_5Si_{15}B_{10}$ [388] і системи Co–Fe–P–B [389], які володіють практично нульовою магнітострикцією. В цілому, основними характеристиками магнітном'яких аморфних сплавів на основі заліза, кобальту та нікелю є: 1) високі значення залишкової індукції; 2) низькі втрати на перемагнічування; 3) високі значення магнітної проникності за високої (великий вміст заліза або кобальту) магнитострикції. Магнітні властивості також можуть бути підвищені при введенні легуючих елементів, що дає змогу досягти значень магнітної проникності у 120 000 $А·м^2/кг$ [187, 390].

Хоча алюміній належить до немагнітних матеріалів, проте в результаті легування його сплавів, в т.ч. й аморфних, перехідними чи рідкісноземельними елементами, приводить до появи магнітних властивостей. Як приклад наведено систему Al–Ni–РЗМ за $T \sim 2$ К. Дослідження намагніченості зразків від напруженості магнітного поля (в інтервалі 0÷7 Тл) здійснені нами в ізотермічних

умовах, а саме в температурному інтервалі 300÷2 К. Вимірювання намагніченості показують, що всі зразки є парамагнітними до 1100 К [390].

У зв'язку з цим, нами досліджено зміну з температурою магнітної сприйнятливості χ ($\mu_0 H = 0{,}5$ Тл) п'яти АМС на основі алюмінію. Як свідчать результати, представлені на рис. 4.3, збільшення вмісту Gd у сплавах, як очікувалося, призводить до збільшення магнітної сприйнятливості (особливо за низьких температур). Проте, вплив на температурну залежність магнітної сприйнятливості *3d*-елемента (Fe), на відміну від Gd, не є настільки помітним.

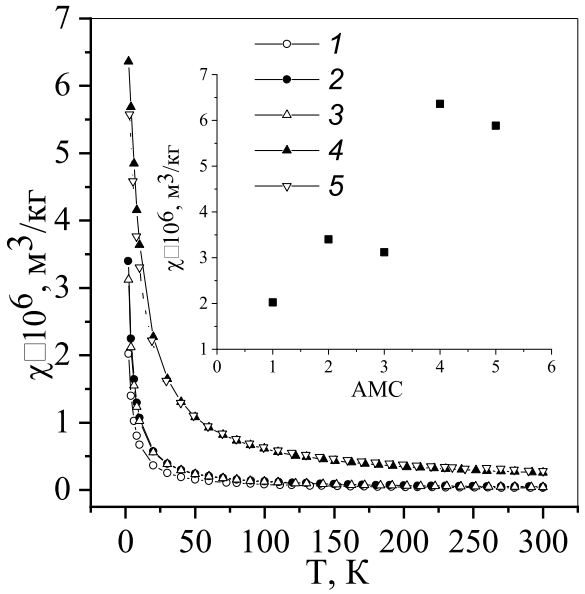


Рисунок 4.3 - Температурна залежність питомої магнітної сприйнятливості та питома магнітна сприйнятливість при 2 К (вставка) досліджуваних аморфних сплавів на основі алюмінію у магнітному полі 0,5 Тл: *1* - $Al_{87}Y_5Ni_8$, *2* - $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, *3* - $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$, *4* - $Al_{87}Gd_5Ni_8$, *5* - $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$.

Результати аналізу закону Кюрі для досліджуваних АМС представлено на рис. 4.4. Для сплавів $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ та $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ спостерігається лінійний характер залежності $1/\chi = f(T)$ в усьому дослідженому температурному інтервалі (2÷300 К), що є свідченням рівномірного розподілу носіїв магнітного моменту (атомів Y/Gd та Ni/Fe) по всьому об'єму алюмінієвої матриці, яка перешкоджає їх взаємодії (рис. 4.4, *а*). Водночас для сплавів з високим вмістом Gd ($Al_{87}Gd_5Ni_8$ та $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$) за $T > 100$ К має місце відхилення від лінійн-

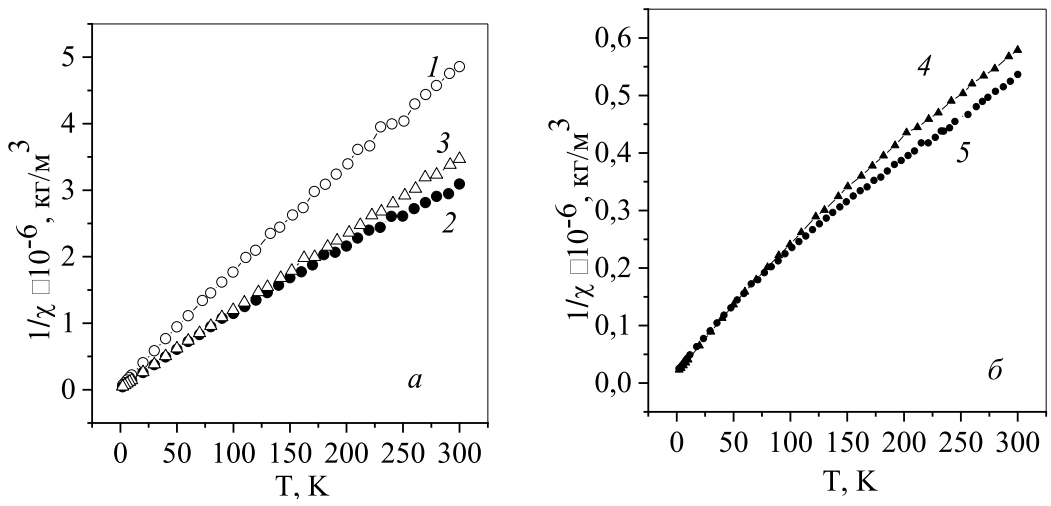


Рисунок 4.4 - Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості *1/χ* для досліджуваних АМС на основі алюмінію: *1* - $Al_{87}Y_5Ni_8$, *2* - $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, *3* - $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$, *4* - $Al_{87}Gd_5Ni_8$, *5* - $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$.

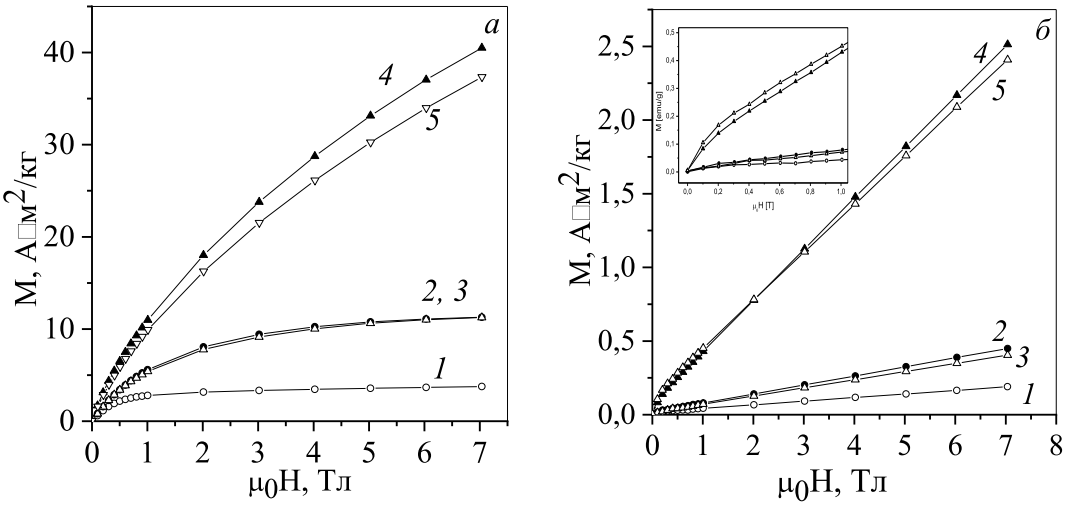


Рисунок 4.5 - Залежність питомої намагніченості *M* досліджуваних аморфних сплавів від напруженості прикладеного магнітного поля, виміряна за температур 2 (*а*) та 300 (*б*) K: *1* - $Al_{87}Y_5Ni_8$, *2* - $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, *3* - $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$, *4* - $Al_{87}Gd_5Ni_8$, *5* - $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$.

ності (рис. 4.4, *б*). Такий ефект є свідченням помітної взаємодії носіїв магнітного моменту між собою, що пояснюється, насамперед, заміною ітрію на гадоліній, магнітні властивості якого як парамагнетика є на 3 порядки сильніші (μ_m = 0,12 проти $1{,}2\cdot10^{-4}$ для Y) [186].

Залежності, наведені на рис. 4.5, підтверджують, що, як і очікувалося, атоми Gd мають значно більший вплив на характер залежностей $M = f(\mu_0 H)$.

Зокрема, за $T = 2$ K для сплаву $Al_{87}Y_5Ni_8$ питома намагніченість досягає насичення вже при 1 Тл і надалі не змінюється (рис. рис. 4.5, *а*, крива *1*). Заміщення 1 ат. % парамагнітного Y на феромагнітний Gd підвищує поріг насичення до приблизно 5 Тл (рис. 4.5, *а*, криві *2* та *3*), тоді як при повному заміщенні Y на Gd (криві *4* та *5*) ефект насичення не досягається навіть для $\mu_0 H$ = 7 Тл. Щобільше, ізотерми $M=f(\mu_0 H)$ для усіх досліджених сплавів при 300 K не демонструють ефекту насичення взагалі (рис. 4.5 *б*). Детальний аналіз показав, що на цих залежностях можна виокремити дві ділянки: при досягненні величини напруженості магнітного поля 0,2÷0,4 Тл степенева (1/2) залежність переходить у лінійну і залишається такою аж до $\mu_0 H$ = 7 Тл. Це дозволяє зробити припущення, що сплави з 5 ат. % Gd проявляють деяку магнітну неоднорідність за T = 300 K, а величину питомої намагнічуваності M можна представити як суму двох компонент.

Якщо припущення про магнітну неоднорідність є вірним, то інтенсивність насиченої компоненти можна оцінити за значенням M, отриманим шляхом екстраполяції лінійної частини залежності в інтервалі 1 Тл < $\mu_0 H$ < 7 Тл до $\mu_0 H = 0$. Отримані таким чином для сплавів $Al_{87}Gd_5Ni_8$ і $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ величини становлять 0,07 та 0,09 А·м^2/кг, відповідно. Припускаючи, що насичена компонента намагніченості не залежить від температури (принаймні в діапазоні від 2 до 300 K), можна відняти ці величини (відповідно 0,07 і 0,09 А·м^2/кг) від кривих, представлених на рис. 4.5. Отримані таким чином залежності $1/\chi$ від температури для АМС $Al_{87}Gd_5Ni_8$ та $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ є лінійними (рис. 4.6), а тому підтверджують зроблене вище припущення.

Залежності, наведені на рис. 4.5, *б*, було використано для визначення намагніченості насичення M_S (табл. 4.2) для всіх досліджуваних сплавів шляхом екстраполяції залежностей $M(H) = f(1/H)$ до $1/H \rightarrow 0$ (рис. 4.7). В свою чергу, отримані значення M_S використано для визначення середнього магнітного моменту атомів, які складають 0,3; 0,8; 0,8; 3,5 і 3,2 μ_B/(магнітний атом) для сплавів $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$, $Al_{87}Gd_5Ni_8$ та $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$, відповідно. Слід зазначити, що значення 0,3 μ_B, отримане для сплаву $Al_{87}Y_5Ni_8$

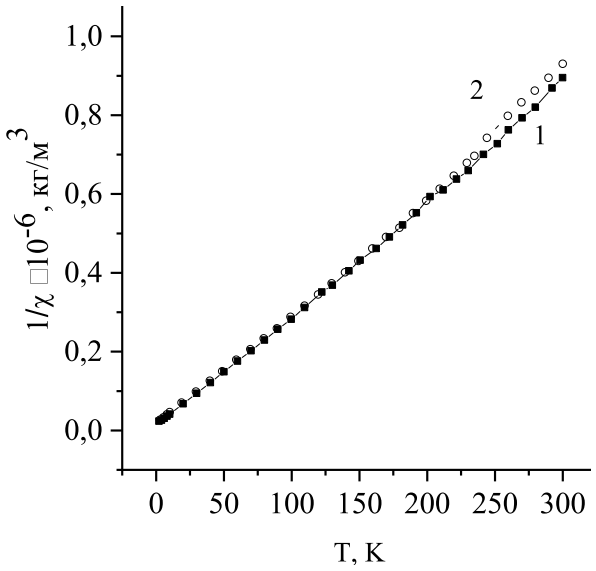


Рисунок 4.6 - Залежності $1/\chi$ від температури для АМС $Al_{87}Gd_5Ni_8$ (*1*) та $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ (*2*), отримані відніманням сталих величини намагніченості 0,07 і 0,09 А·м^2/кг, відповідно

Таблиця 4.2 - Намагніченість насичення M_S та середній магнітний момент атомів (m) та кластерів (m_c), який формується в досліджених АМС на основі алюмінію

АМС	Експеримент		Уточнення функції Ланжевена	
	M_s, А·м^2/кг	m, μ_B	M_s, А·м^2/кг	m_c, μ_B
$Al_{87}Y_5Ni_8$	3,9	0,3	3,7	13,5
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	13,0	0,8	12,1	4,9
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	70	3,5	71	1,5
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	65	3,2	60	1,7
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$	12,9	0,8	12,1	4,7

лише одним магнітним елементом (Ni), може бути прийняте як значення магнітного моменту Ni в аморфній немагнітній алюмінієвій матриці – m_{Ni}. Отримане значення m_{Ni} є значно нижчим порівняно з його іонною величиною 3,2 μ_B, а також значенням для кристалічного Ni – 0,6 μ_B [186, 393].

Ефект насичення, який ілюструють рис. 4.5, *б* та 4.6, вказує на можливе існування в досліджуваних зразках АМС так званих суперпарамагнітних клас-

терів, або ж на формування за низьких температур особливого магнітного стану, відомого в літературі як спінове скло [391, 392]. Для перевірки цієї гіпотези проведено вимірювання залежності зміннострумової магнітної сприйнятливості (M_{ac}) від температури для АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ та $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ (рис. 4.8). З рисунку видно, що поріг дійсної частини зміннострумової намагніченості, характерний для спінового скла [391], не спостерігається, а отже спінове скло в цих сплавах не утворюється, принаймні до температури 2 К.

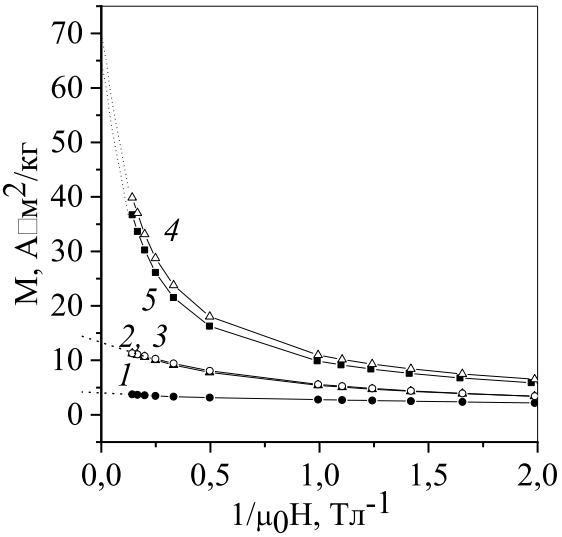


Рисунок 4.7 - Залежність питомої намагніченості *M* досліджених АМС на основі алюмінію від *1/H* при 2 К: *1* - $Al_{87}Y_5Ni_8$, *2* - $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, *3* - $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$, *4* - $Al_{87}Gd_5Ni_8$, *5* - $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$

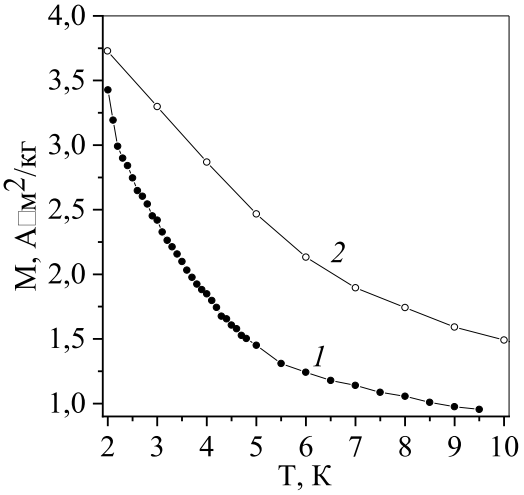


Рисунок 4.8 - Залежність дійсної частини зміннострумової намагніченості від температури для АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ (*1*) та $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ (*2*) ($\mu_0 H = 4 \cdot 10^{-4}$ Тл, $\nu =$ 100 Гц)

Слід звернути увагу, що для т. зв. суперпарамагнетиків можлива ситуація, коли M_{ac} нижче певної температури сильно зменшується через ефект блокування магнітних моментів [336, 390]. Значення цієї температури сильно залежить від магнітної анізотропії кластеру, а також від його розміру. Для відносно невеликих кластерів температура блокування може міститися нижче 2 K і суперпарамагнетизм таких сплавів стане можливим. Для досліджуваних АМС можливість утворення таких суперпарамагнітних кластерів проаналізовано шляхом уточнення функції Ланжевена $L(x)$ для ізотерм $M = f(\mu_0 H)$ при 2 K (рис. 4.5, *а*), тобто в припущенні, що

$$M(H) = M_S \cdot L(x) = M_S(\coth(x) - 1/x), \qquad (4.1)$$

де M_S - значення намагніченості насичення; $x = m_c \mu_0 H / k_B T$; m_c - середній магнітний момент кластера; k_B - стала Больцмана [336].

Аналіз отриманих результатів розрахунків M_S свідчить про їх добру узгодженість з експериментальними даними (табл. 4.2), що підтверджує їхню коректність. Для базового сплаву $Al_{87}Y_5Ni_8$ середнє значення магнітного моменту кластерів Ni, розрахованого шляхом застосування функції Ланжевена, становить 13,5 μ_B. Порівнюючи цю величину з величиною магнітного моменту визначеного з намагніченості насичення (0,3 μ_B), можна зробити висновок, що цей сплав веде себе як суперпарамагнетик. Це означає, що його магнітні властивості цілком визначаються магнітними кластерами Ni, розподіленими в аморфній алюмінієвій матриці. Припускаючи, що в межах одного кластеру магнітні моменти зв'язані феромагнітно, можна оцінити число атомів, які його складають, а саме як відношення m_c/m. Для базового сплаву $Al_{87}Y_5Ni_8$ ця величина становить 45 атомів (табл. 4.2). Для таких малих кластерів магнітна анізотропія є незначною, тому суперпарамагнетизм практично не спостерігається (очікуваний блокуючий ефект магнітних моментів не виникає взагалі або проявляється лише за $T < 2$ K).

Додавання 1 ат. % Gd з великим магнітним моментом (8,0 μ_B), ймовірно, порушує суперпарамагнетизм базового сплаву. Справді, для АМС $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ та $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ результуючий магнітний момент кластерів знижується від

13,5 до 4,9 та 4,7 μ_B, відповідно. Це означає, що атоми Gd викликають антиферомагнітне впорядкування в межах кластеру внаслідок антипаралельного впорядкування магнітних моментів атомів Ni та Gd в аморфній матриці Al. Окремо слід зазначити, що в нашому випадку атоми Fe не змінюють магнітну структуру досліджуваних сплавів і, по суті, відіграють ту ж роль, що і атоми Ni. Водночас повна заміна атомів Y на Gd призводить до додаткового зменшення результуючого магнітного моменту кластерів Ni, що підтверджує тенденції, описані вище.

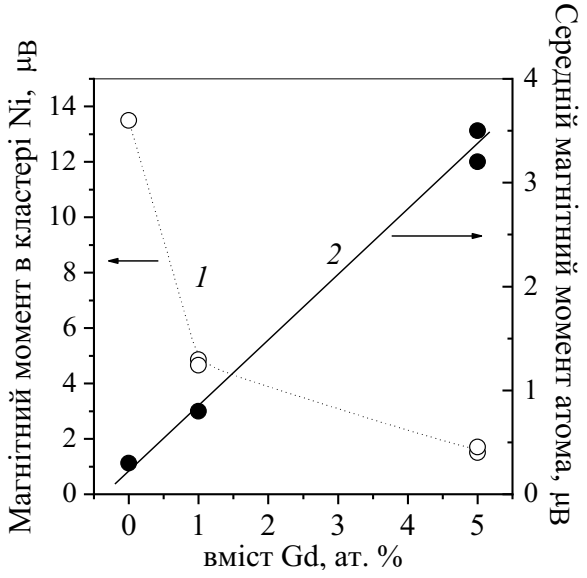


Рисунок 4.9 - Залежність середнього магнітного моменту магнітних атомів та магнітного моменту кластерів Ni-Gd від вмісту Gd для досліджуваних АМС на основі алюмінію: *1* – результуючий магнітний момент в супермагнітному кластері; *2* – ефективний магнітний момент атома Gd

Зміна магнітних моментів кластерів Ni-Gd, а також магнітних атомів досліджуваних аморфних сплавів із Gd представлені на рис. 4.9. Можна зауважити, що збільшення середнього значення магнітного моменту магнітних атомів супроводжується зменшенням результуючого моменту кластерів Ni-Gd. Така поведінка, як було запропоновано вище, пояснюється антиферомагнітним упорядкуванням атомів Ni та Gd в межах кластера. Згідно з такою інтерпретацією, насичена компонента (I), що спостерігається для сплавів $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ та $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ (рис. 4.5, *б*) повинна відповідати магнітному впорядкування

в межах кластера. За вищих температур зовнішнє магнітне поле призводить до того, що частина антипаралельно впорядкованих моментів кластерів Ni-Gd зникає. Цей процес спостерігається як феромагнітна (насичена) компонента (II) на кривих $M = f(\mu_0 H)$. Крім того, слід підкреслити, що згадувана компонента не спостерігається у сплаві без Gd ($Al_{87}Y_5Ni_8$) і у сплавах, з малим (1 ат. %) вмістом Gd, а саме $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ та $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$. Це означає, що для виникнення спостережуваного явища необхідний вищий вміст РЗМ.

4.3 Мікротвердість аморфних сплавів на основі Al [355, 357, 370, 394–396]

Аморфні сплави володіють цінним комплексом механічних властивостей. Насамперед їх особливістю є поєднання високої твердості та міцності. Важливим фактором при цьому є хімічний склад АМС, оскільки твердість збільшується у ряді металоїдів P < Si < C < B, які додають у сплави як аморфізатори [220].

Відомо, що АМС характеризуються лінійною залежністю між твердістю та міцністю, модулем пружності, межею текучості (у сплавів на основі заліза, H_v=3,2σ). Крім того, міцність кристалічних металів помітно менша, ніж її теоретично можливе значення, а також менша, ніж міцність відповідних аморфних фаз. Такі властивості пояснюються наявністю у реальних кристалах дислокацій, а також нижчим на 30–50% модулем пружності аморфних сплавів порівняно з кристалічними матеріалами (завдяки випадковому розташуванню атомів). Останній чинник в свою чергу, призводить як до збільшення вільного об’єму, так і до зменшення середньої сили взаємодії між атомами – основних факторів, які визначають механічні властивості твердих матеріалів на атомному рівні [225].

Перші потрійні алюмінієві сплави [228], синтезовані методом гартування розплавів систем AlBFe(Co) та AlFeSi(Ge), були одержані крихкими, що дало підстави припускати, що крихкість є загальною властивістю потрійних сплавів. Проте вже у 1987 р. Іное [13] вдалось синтезувати пластичний сплав AlNiSi(Ge) із вмістом алюмінію 80 ат. %. Пізніше пластичні сплави були одержані у низці систем алюмінію з перехідними елементами Al–РПМ–ППМ (РПМ – «ранній»

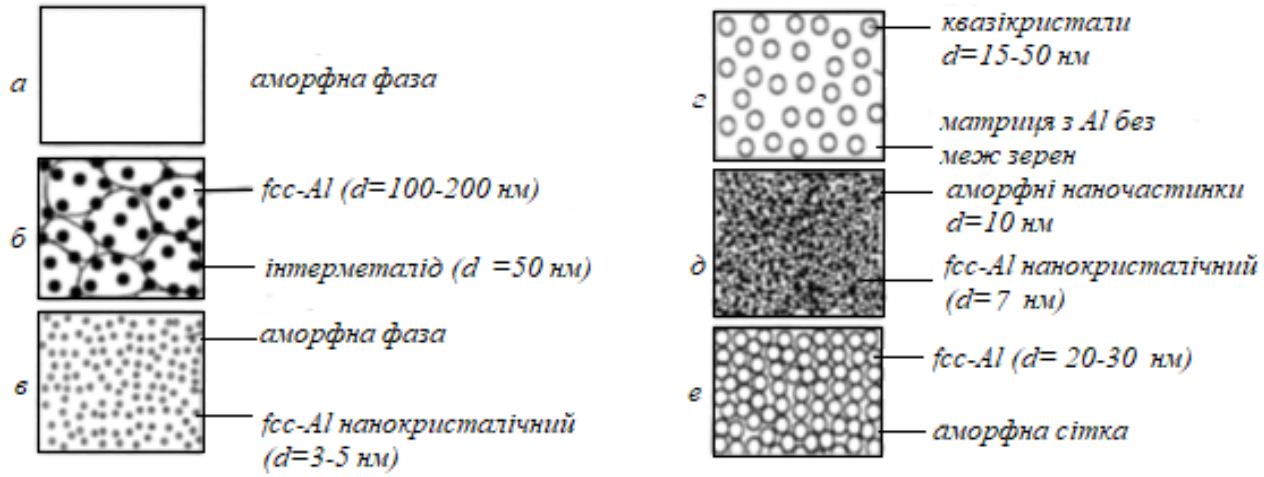


Рисунок 4.10 - Типи мікроструктури і нерівноважних сплавів на основі алюмінію: *а*) аморфна фаза (σ_f = 1200 МРа); *б*) наноструктруований ГЦК-Al і сполука, одержана внаслідок кристалізації аморфної фази (σ_f = 700–1000 МРа, ε_f = 1–8%); *в*) частково кристалічний ГЦК-Al, втілений у аморфну матрицю (σ_f = 1560 МРа); г) наноквазікристалічні структури (σ_f = 1360 МРа), оточені Al без меж зерен (σ_f = 500–700 МРа, ε_f = 5–30 %); *д*) суміш наночастинок аморфної фази та ГЦК-Al (σ_f = 1400 МРа); *е*) нанограпульований Al, оточений аморфною матрицею (σ_f = 1100 МРа); ε_f – частка відповідної фази у зразку, σ_f – механічна міцність на розрив [12].

ПМ IV-VI груп і ППМ – «пізній» ПМ VII-VIII груп). Було показано, що підвищення механічної міцності можливо досягнути поєднанням різних методів синтезу та обробки сплавів. Типи структур, які виникають при цьому, а також їх міцністні характеристики наведені на рис. 4.10. Дійсно, зносостійкість та твердість наноструктурованих алюмінієвих сплавів коливаються в межах 2,8 – 3,2 кДж/мм^3 і 4,5 –5,5 ГПа, відповідно, і є вищими порівняно з їх значеннями для аморфних сплавів – 2,4 –2,6 кДж/мм^3 і 2,5 –4,0 ГПа, відповідно.

Іное також сформулював деякі правила формування нерівноважних фаз [13] для сплавів такого типу, а саме: 1) прокатна деформація сплавів на основі Al за кімнатної температури та їх ізотермічний відпал в аморфному стані спричиняють утворення неоднорідної аморфної фази з областями, що мають різні

значення радіуса першої координаційної сфери (найкоротша міжатомна відстань); 2) пластична деформація, а також термічна обробка сплавів в аморфному стані передбачає розпад початкової аморфної фази та утворення неоднорідної аморфної структури з ділянками різного хімічного складу; 3) утворення неоднорідної аморфної фази прискорює процес нанокристалізації сплаву Al–Ni–РЗМ; 4) умови обробки аморфного сплаву в аморфному стані впливають на розмір і фракцію нанокристалів, що утворюються в аморфній фазі при подальшому нагріванні; 5) у випадку попередньої деформації, наприклад холодного прокату зразків [397], розміри нанокристалів, що утворюються після нагрівання зразків у динамічному режимі, є менші, порівняно з розмірами нанокристалів, які утворюються при попередньому ізотермічному відпалі. Мікротвердість матеріалу характеризує силу зв'язку між атомами в структурі, тому зміни мікротвердості свідчать про зміни, що відбуваються в структурі аморфної фази. Тож є очевидним, що підвищення мікротвердості при відпалі пов'язано як з процесами зменшення вільного об'єму, так і з процесами упорядкування.

Ультрадисперсні металеві матеріали, синтезовані контрольованою кристалізацією шляхом їх термообробки, володіють високою міцністю, що пояснюють спорідненістю нанокристалів з аморфною матрицею. Однак у випадку нанокристалічних сплавів, отриманих з аморфних, можливі відхилення від закону Петча-Хола

$$\sigma_\tau = \sigma_0 + K_y / \sqrt{D}\,, \tag{4.2}$$

де σ_τ – межа текучості; σ_0 – напруга тертя, незалежна від діаметра частинок D; K_y – стала величина [398], зумовлена деформаційним механізмом, відмінним від інших сплавів [399].

Оскільки швидкий нагрів зразків проводився в однакових умовах, формування структури з різним розміром кристалів (рис. 4.10) може бути зумовлено як різною кількістю місць потенційного зародження кристалів, так і неоднорідним хімічним складом. Важливо, що структура аморфної фази перед кристалізацією розрізнялася, що і призвело до утворення різної структури в процесі

кристалізації. Зокрема з'ясовано, що однорідна дисперсія наночастинок ГЦК-Al, вбудованих в аморфну матрицю після термічної обробки, може збільшити міцність на розрив до 1500 МПа (рис. 4.10, *в*), що приблизно в 1,5 рази вище, ніж у аморфного однофазного сплаву (рис. 4.10, *а*). Ці наночастинки діють як ефективні бар'єри деформаційного зсуву аморфної матриці, обмежуючи швидке поширення локальних смуг зсуву.

Для вивчення механічних властивостей аморфних сплавів широко використовується метод вимірювання мікротвердості. Тож нами досліджено зміни мікротвердості аморфних сплавів на основі алюмінію залежно від режимів їх термічної обробки.

4.3.1 Зміна мікротвердості АМС $Al_{87}Ni_8Y_5$ в динамічному температурному режимі [357]

Як модельну систему для дослідження мікротвердості нерівноважних зразків АМС нами було обрано вихідний сплав $Al_{87}Ni_8Y_5$. Зміну його мікротвердості залежно від температури наведено на рис. 4.11. Дана залежність, отримана в динамічному режимі, має немонотонний характер – при досягненні сплавом температурної області первинної кристалізації (T=523 K) спостерігається збільшення мікротвердості до 520 МПа. Водночас, подальше збільшення темпе-

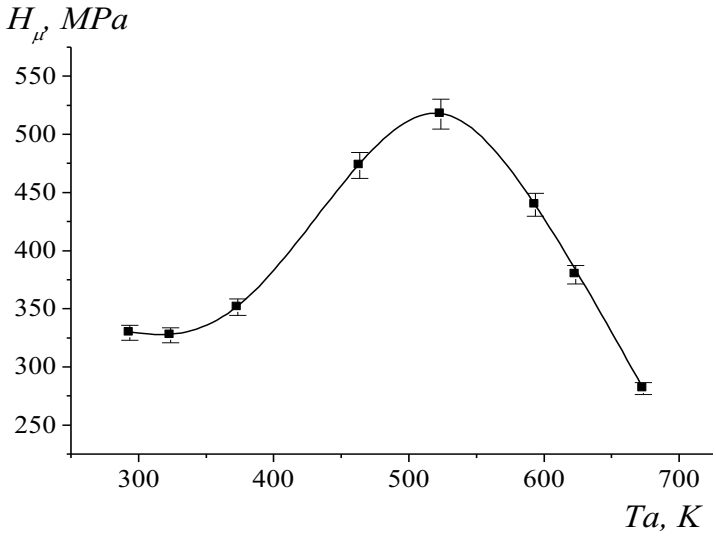


Рисунок 4.11 - Зміна мікротвердості аморфного сплаву $Al_{87}Ni_8Y_5$ з температурою (швидкість нагрівання β = 0,1 К/с).

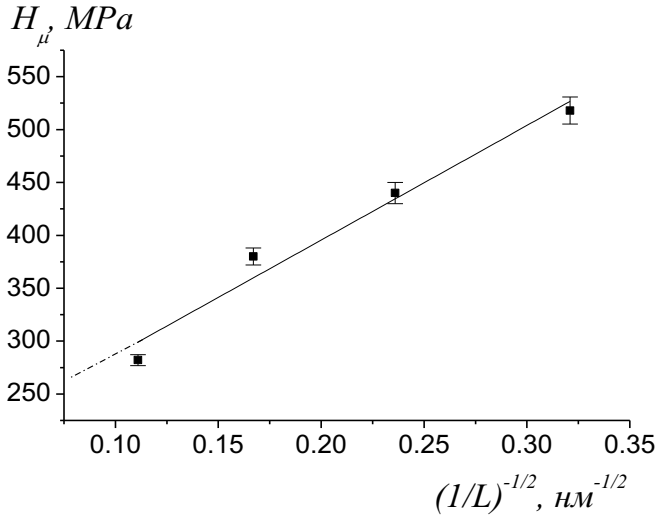


Рисунок 4.12 - Залежність мікротвердості зразків АМС $Al_{87}Ni_8Y_5$ від розміру нанозерен Al за $T > 523$ К

ратури ($T > 523$ К) спричиняє зменшення мікротвердості сплаву, яке зумовлене розпадом аморфної фази з утворенням кристалічних фаз Al_3Ni та $Al_{23}Ni_6Y_4$. Як показано в Розділі 3 на основі Х-променевих дифракційних досліджень, в температурному інтервалі 293–523 К відбувається нанокристалізація з утворенням нанозерен Al розміром ~11 нм, що супроводжується збільшенням мікротвердості зразка сплаву $Al_{87}Ni_8Y_5$ (рис. 4.11). Такий ефект суперечить закону Холла-Петча (рівн. (4.2)). Водночас, за $T > 523$ К, залежність мікротвердості зразків від розміру зерна задовільно описується прямолінійною залежністю.

Пояснення цим експериментальним фактам дають результати вивчення ізотермічної кристалізації сплаву методами високотемпературної Х-променевої дифракції (Розділ 3). Ріст первинних нанокристалів Al за $T < 523$ К має дифузійно-контрольований характер з відповідним значенням показника Аврамі $n = 0{,}6$. Таким чином, процес нанокристалізації призводить до збільшення кількості нанокристалів Al, але не їх розміру, результатом чого є, відповідно, збільшення мікротвердості сплаву. За температур понад 523 К процеси зародкоутворення суттєво загальмовуються і об’ємна частка нанокристалічної фази збільшується головно вже за рахунок росту зерен, що призводить до зменшення мікротвердості. Остання тенденція проявляється особливо різко після кристалізації залишкової аморфної фази, що призводить до розпаду дифузійних областей та

інтенсивного росту зерен нових кристалічних фаз на основі Al_3Ni та $Al_{23}Ni_6Y_4$ під час ІІІ-го етапу нанокристалізації (див. розділ 3).

4.3.2 Мікротвердість рівноважних зразків АМС [355, 370, 394–396]

За динамічного режиму нагрівання АМС (Розділ 4.3.1) досліджувані зразки постійно перебувають у нерівноважному стані. Як наслідок, процеси кристалізації є незавершені, що суттєво позначається на механічних властивостях сплавів. В зв'язку з цим нами детальніше досліджено мікротвердість всього ряду АМС на основі алюмінію після їх відпалу в ізотермічних умовах. Тривалість відпалу становила 1 год, подібно як при проведенні Х-променевих фазових досліджень (Розділ 3.2). Термообробку проводили за температур T_{xn} (n = 1, 2 та 3), які відповідали положенням максимумів на ДСК–кривих зразків (табл. 3.6) під час відповідних стадій нанокристалізації.

Результати вимірювань наведено у табл. 4.3. Їх аналіз показує, що найвищими значеннями мікротвердості володіють сплави $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_8$ та $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$. Проте загалом, мікротвердість алюмінієвих аморфних сплавів мало залежить від їхнього хімічного складу, зокрема за наявності 5 ат. % Y чи Gd. Мікротвердість таких вихідних досліджуваних сплавів коливається в межах $(1{,}15–1{,}81)\cdot10^9$ Па. Водночас наявність Dy у складі АМС призводить до помітного (у 3–7 разів) зменшення мікротвердості (до 0,32–0,36 ГПа).

Після одногодинного відпалу зразків за температур максимуму першої стадії нанокристалізації T_{x1} мікротвердість усіх зразків досягає максимального значення, зростаючи, залежно від складу АМС на 50–800 % (див. табл. 4.3). Водночас відпал за температур T_{x2} та T_{x3} (максимумів другої та третьої стадії, відповідно), призводить до зменшення мікротвердості цих зразків АМС, за виключенням лише сплаву $Al_{87}Dy_5Ni_8$. Спостережувана тенденція є ідентичною до зображеної на рис. 4.11 для сплаву $Al_{87}Y_5Ni_8$ під час термообробки в динамічному режимі.

Водночас слід відмітити суттєву (фактично на порядок) різницю у спостережуваних значеннях мікротвердості для АМС різного складу, пов'язану, на-

Таблиця 4.3 - Мікротвердість зразків АМС після відповідних стадій кристалізації (відпал протягом 1 год за температур T_{xn}, зазначених у дужках)

Сплав	H_v, ГРа			
	Вихідний	1 стадія	2 стадія	3 стадія
$Al_{87}Y_5Ni_8$	1,63 (298 К)	10,70 (532 К)	8,33 (608 К)	7,87 (639 К)
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	1,16 (298 К)	2,43 (510 К)	2,05 (609 К)	2,03 (635 К)
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	1,37 (298 К)	11,10 (510 К)	8,04 (609 К)	4,92 (635 К)
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	1,81 (298 К)	5,49 (550 К)	2,40 (645 К)	2,24 (683 К)
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$	1,15 (298 К)	2,15 (550 К)	2,14 (645 К)	2,06 (683 К)
$Al_{87}Dy_5Ni_8$	0,36 (298 К)	–	0,48 (614 К)	0,53 (639 К)
$Al_{87}Dy_5Fe_8$	0,32 (298 К)	0,47 (647 К)	0,47 (677 К)	0,33 (786 К)

самперед, з нерівноважністю зразків, які нагрівалися у широкому інтервалі температур. Як наслідок, відбулася не повна кристалізація зразка, а значить тій же температурі відповідає менша кількість утворених нанокристалів порівняно з відпаленим протягом 1 год зразком. Як відмічено вище (розділ. 4.3.1), саме нанокристали діють як бар'єри деформаційного зсуву аморфної матриці, тож зміна їх кількості визначатиме тенденцію зміни мікротвердості під час відпалу, а саме зростання на першому та зменшення на другому і третьому етапах нанокристалізації. На величину мікротвердості зразків впливає також розмір нанокристалів (відповідно до закону Петча-Холла), проте для досліджуваних нами систем однозначних висновків щодо відповідних кореляцій зробити неможливо з огляду на зміну не тільки ступеня кристалічності зразків, але й їх фазового складу в результаті утворення ІМС. Окремо слід відмітити, що легуючі додатки Y чи Gd, або їхня сумісна присутність, а також часткове заміщення Ni на Fe,

помітно впливають на мікротвердість, але й інші характеристики міцності досліджуваних АМС вже у вихідному стані. Встановлено, що максимальне значення одноосного розтягу (E_1) та пластичності (σ_H*) характерне для чотирикомпонентного сплаву $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, енергетичний бар'єр кристалізації якого найнижчий порівняно з іншими досліджуваними сплавами (табл. 4.4). Часткова заміна 4 ат. % Ni на Fe у цьому сплаві, практично не змінюючи загальної мікротвердості, проте дещо знижує здатність матеріалу до одноосного розтягу та величину загальної пластичності.

Ймовірно, в процесі вимірювання мікротвердості методом Вікерса, у випадку сплавів з низьким значенням E_a кристалізації ($Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$), під тиском індентора може відбуватися фазовий перехід. Наявність Fe у сплаві ($Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$) зумовлює приріст E_a першої стадії кристалізації на ≈ 100 кДж/моль. Отже, нанокристалізація АМС $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ менш залежна від тиску пірамідки під час вимірювання H_v. Однак, АМС $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ властивий високий модуль зсуву (коефіцієнт Лама λ, табл. 4.4). За значно вищих значень мікротвердості та модуля Юнга сплаву $Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$ [398], АМС $Al_{87}Gd_5Ni_8$ володіє близьким значенням відклику (ν_1) та напруження зсуву (λ).

Таблиця 4.4 - Механічні характеристики деяких АМС на основі Al у вихідному стані (зірочкою відмічені дані авторів праці [398])

Матеріал	H_v, ГПа	E_1, ГПа	ν_1	H_v / E_1	σ_H^*	λ, ГПа
Алюміній (ГЦК)*	0,16	71	0,35	0,002	0,988	61,36
$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$*	7,43	113	0,28	0,066	0,468	63,64
$Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$*	7,0	200	0,28	0,035	0,716	112,64
$Al_{87}Y_5Ni_8$	1,63	36	0,29	0,045	0,638	20,28
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	1,37	20	0,28	0,068	0,448	11,26
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	1,16	41	0,28	0,028	0,772	23,09
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$	1,15	31	0,30	0,037	0,725	59,62
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	1,81	18	0,30	0,101	0,249	34,62

4.4 Корозійна стійкість сплавів АМС на основі Al [399–404]

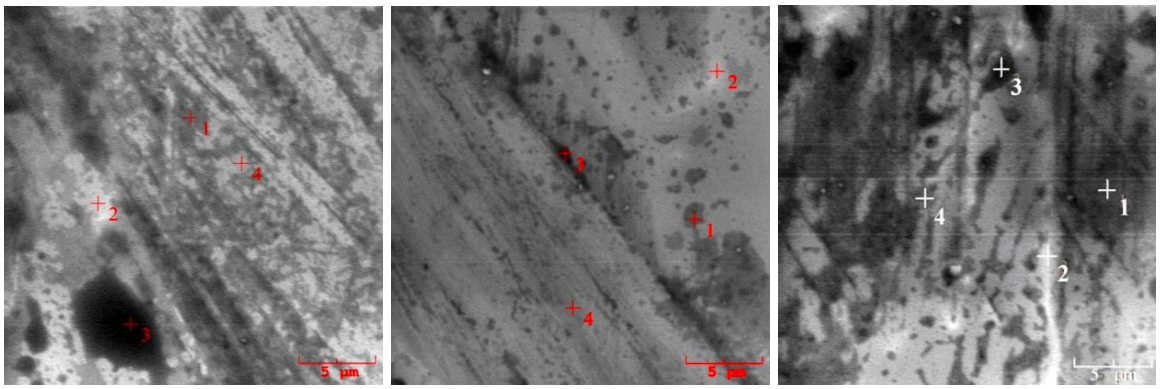
АМС на основі Al поєднують підвищену міцність та стійкість до корозії порівняно зі звичайними кристалічними Al-сплавами [260, 300, 301]. Ці властивості безпосередньо пов'язані з метастабільною аморфною структурою АМС. Кращу корозійну стійкість АМС зазвичай пояснюють відсутністю таких мікроструктурних дефектів як межі зерна та хімічні неоднорідності (осади та хімічна сегрегація), які роблять кристалічні сплави чутливішим до корозії [300]. Водночас вища міцність пояснюється відсутністю дислокацій, які накопичуються у періодичній кристалічній ґратці. Аморфна структура метастабільна і, за умови достатньої термічної активації, руйнується, що впливає як на механічні, так і на електрохімічні властивості. Проте, якщо АМС відпалювати за температур нижчих порівняно з температурою їх кристалізації, то можна суттєво підвищити корозійну стійкість сплаву за рахунок уникнення формування хімічних неоднорідностей [256, 257, 262, 263]. Підтвердженням можуть слугувати результати досліджень атомної структури деяких АМС наведені у працях [264–266]. Відпал за таких умов може призвести до хімічного [267] та топологічного упорядкування ближнього оточення [258, 268], а також перерозподілу атомів у сплаві залежно від хімічної спорідненості [259, 269]. Показано, що така атомна перебудова в об'ємі АМС впливає на їхні фізико-хімічні властивості, зокрема на корозійну тривкість [270, 271]. Проте в літературі висвітлено суперечливі результати. Зокрема, автори праць [256, 257, 262, 263] вказують, що контрольований відпал за температури нижче порогу кристалізації (T_{x1}) підвищує стійкість до корозії таких металевих стекол як Al–Co–Ce, Cu–Ti, Co–Fe–Mo–Si–B, Fe–B–Si та Fe–B–Si–Cr, Однак аналогічні дослідження сплавів Fe–Cr–P–C [260] та Fe–Cu–Nb–Si–B [261] показали зворотний ефект.

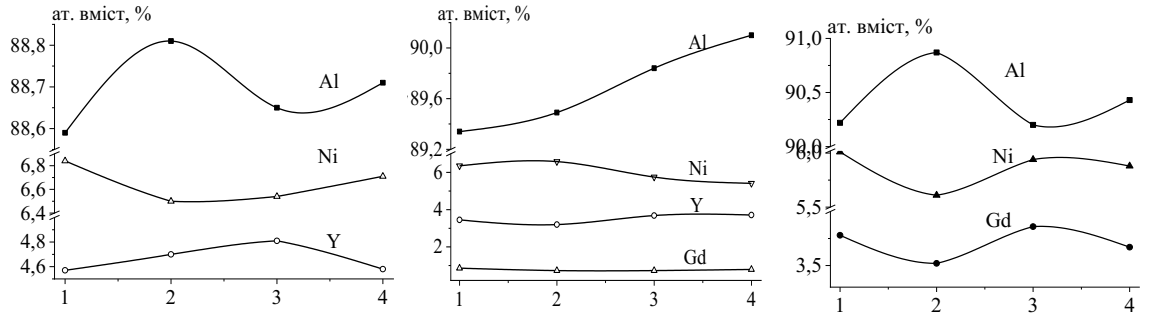
Такі результати означають, що корозійні властивості АМС досить чутливі до їхнього складу. Корозія є типовим гетерогенним процесом, значить її швидкість залежить як від величини площі розділу фаз (металу та корозійного середовища), так і складу обох фаз. В свою чергу, результатом відпалу зразків нижче температури кристалізації, як показали наші дослідження [400], є зміни

складу поверхні АМС, що також може сильно впливати на швидкість корозії. Такий підхід раніше не пропонувався в літературі; зазвичай, зниження швидкості корозії АМС після відпалу нижче температури кристалізації пояснювавлося структурною релаксацією [272]. У зв'язку з цим, нами досліджено вплив зміни елементного складу поверхні на корозійну поведінку АМС на основі Al.

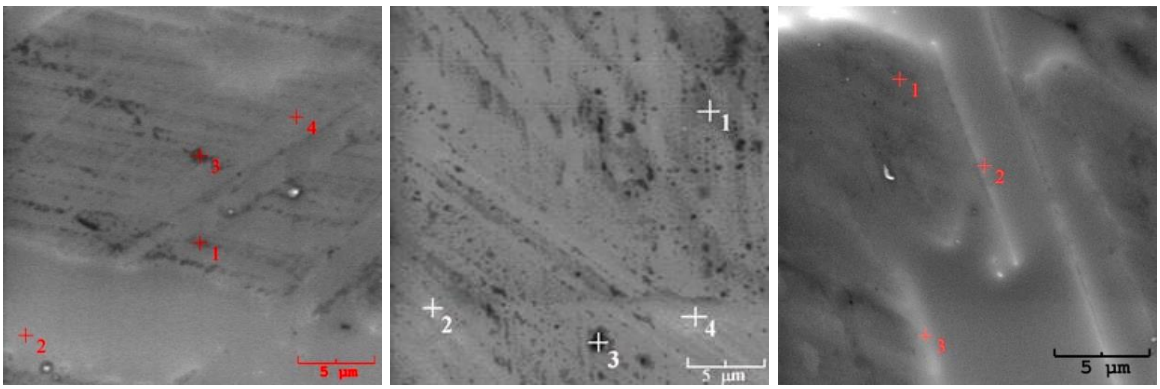
4.4.1 Морфологія та склад поверхні АМС системи $Al_{87}ПМ_8РЗМ_5$ [399]

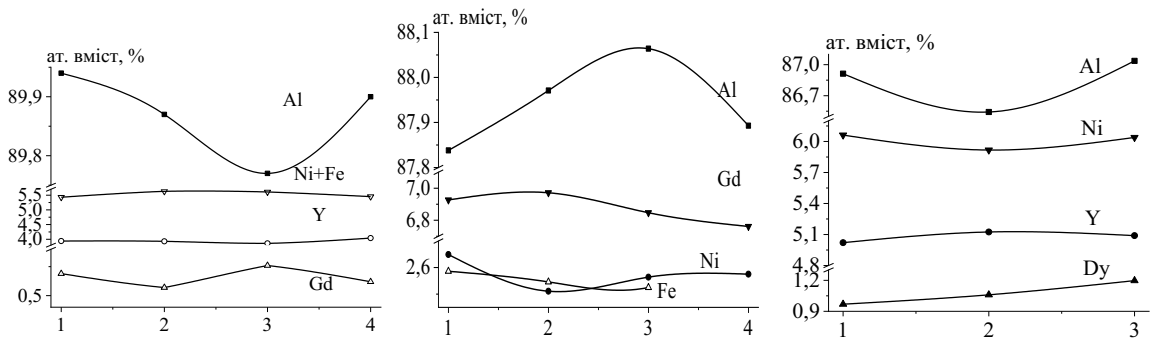
Аморфізація сплавів супроводжується підвищенням електрохімічної активності поверхні і, як наслідок, утворенням плівок оксидів, які забезпечують високі антикорозійні властивості. Такі захисні шари, які утворюються самочинно на поверхні усіх АМС при контакті з повітрям, нами досліджено методом електронної скануючої мікроскопії. Як приклад на рис. 4.13 наведено мікрофотографії поверхні та елементний склад (визначений методом EDX) АМС системи Al–РЗМ–Ni(Fe). Аналіз наведених результатів свідчать, що присутність елементів РЗМ та Ni (та/або Fe) впливає на якість оксидних шарів. Як свідчать результати EDX-аналізу (рис. 4.13), оксидні шари на поверхні усіх досліджуваних АМС є достатньо хімічно однорідними. Зокрема, коливається в межах ≈0,2÷0,8 ат. %. При цьому найбільш однорідним є склад поверхні сплавів $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$, $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$. В свою чергу найбільші коливання вмісту Al спостерігається для АМС $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_8$, $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$, $Al_{87}Dy_5Ni_8$. Окремо слід зазначити, що лише для сплаву $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$ вміст Al в поверхневому шарі приблизно співпадає з загальним складом сплаву (~87 ат. %). У випадку всіх інших АМС вміст Al є суттєво вищий, досягаючи у випадку сплаву $Al_{87}Gd_5Ni_8$ навіть понад 90 ат.%. Зрозуміло, що ця різниця виникає за рахунок легуючих елементів, насамперед ПМ (Ni чи Ni/Fe), сумарний вміст яких не перевищує 6 ат. % (замість 8, згідно з загальним складом АМС). Щодо вмісту РЗМ у поверхневому шарі, то насамперед привертає увагу його збагачення диспрозієм (сплави $Al_{87}Dy_5Ni_8$, $Al_{87}Dy_5Fe_8$) та Gd (сплав $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$), а також ітрієм у сплаві $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$. З іншого боку, при аналізі корозійної тривкості АМС необхідно враховувати також структурну однорідність (морфоло-


1
2
3
4
5 μm

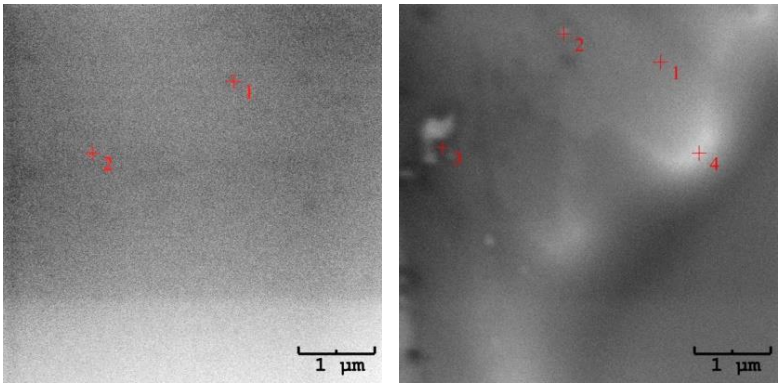

ат. вміст, %
Al
Ni
Y
Gd

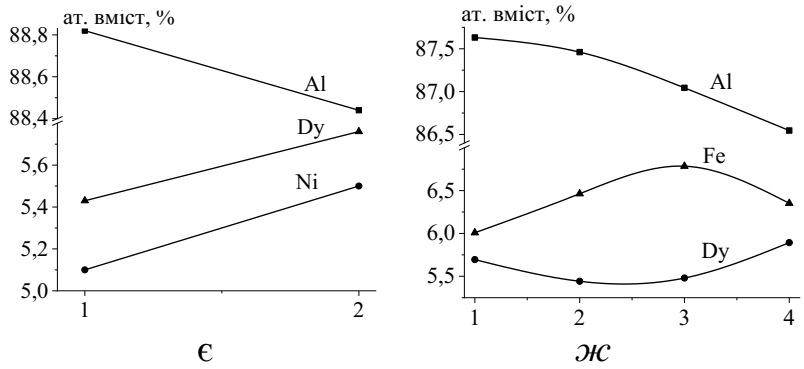
а *б* *в*


1
2
3
4
5 μm


ат. вміст, %
Al
Ni+Fe
Y
Gd
Ni
Fe

г *д* *е*


1
2
3
4
1 μm



є *ж*

Рисунок 4.13 – СЕМ-зображення та елементний склад самочинно окисненої на повітрі поверхні АМС: *а* - $Al_{87}Y_5Ni_8$; *б* - $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$; *в* - $Al_{87}Gd_5Ni_8$; *г* - $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$; *д* - $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$; *е* - $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$; *є* - $Al_{87}Dy_5Ni_8$; *ж* - $Al_{87}Dy_5Fe_8$ (*1-4* – точки, в яких визначався елементний склад методом EDX)

гію) поверхневих оксидних шарів. Як слідує з аналізу СЕМ зображень, наведених на рис. 4.13, ця характеристика АМС суттєво покращується при заміні у базовому сплаві $Al_{87}Y_5Ni_8$ ітрію (рис. 4.13, *а*) на диспрозій (рис. 4.13, *е–ж*), коли пасиваційні шари стають менш дефектними.

Тож, для підтвердження припущення про вплив складу поверхневого шару та його морфології на корозійну тривкість Al-АМС, нами досліджено корозійні властивості аморфних металевих сплавів на основі алюмінію в 0,1 М водному розчині NaCl до та після одногодинного ізотермічного відпалу за температур фазових переходів (розділ 3.4).

4.4.2 Корозійна стійкість вихідних аморфних сплавів в 0,1 М водному розчині натрій хлориду [399–404]

Слід зазначити, що АМС системи Al-РЗМ-Ni використовуються в дорогих електротехнічних приладах через їх специфічні фізико-хімічні відмінності, які зумовлені неоднорідністю хімічного та фазового складу, а також можливістю взаємодії між компонентами. Ці прилади використовуються в різних умовах, зокрема в приміщеннях з підвищеною вологістю, корозійних середовищах тощо. Оскільки АМС такого типу леговані Y або елементами лантанової групи, то оксидно-гідроксидні плівки, які утворюються на поверхні, проявляють напівпровідникові властивості та впливають на анізотропію фізичних властивостей.

Зокрема, поверхневі захисні шари з включеннями рідкісноземельних та перехідних металів, підвищують механічну стійкість АМС. Це пов'язано з механізмом впорядкування атомів у багатокомпонентному АМС та зміною його електронної структури [1, 2].

В цьому розділі наведено результати вольтамперометричних досліджень аморфних сплавів системи Al–РЗМ–ПМ, де РЗМ ≡ Y, Gd та Dy, а ПМ ≡ Ni та Fe, в 0,1 М розчині натрій хлориду [399–404]. Слід зазначити, що традиційні дослідження корозійної стійкості металів та сплавів проводять в 0,5 М (3%) розчині NaCl. Для того щоб, зменшити вплив іонів хлору на межі АМС/агресивне середовище, концентрацію NaCl було зменшено до 0,1 М. Процеси електрохімічної поведінки АМС вивчені методом циклічної вольтамперометрії під час поляризації електродів в двох діапазонах (рис. 4.14 та 4.15), а саме: при скануванні в інтервалі потенціалів ±50 мВ від потенціалу корозії АМС (діапазон **I**) та від –1,2 В до +0,1 В (діапазон **II**). Якщо при поляризації АМС-електродів в діапазоні **I** має місце її мінімальний вплив на поверхню, то в діапазон **II** відбувається окиснення та відновлення компонентів як поверхні АМС, так і розчину натрій хлориду (рис. 4.15). Результати досліджень узагальнено в таблиці 4.5.

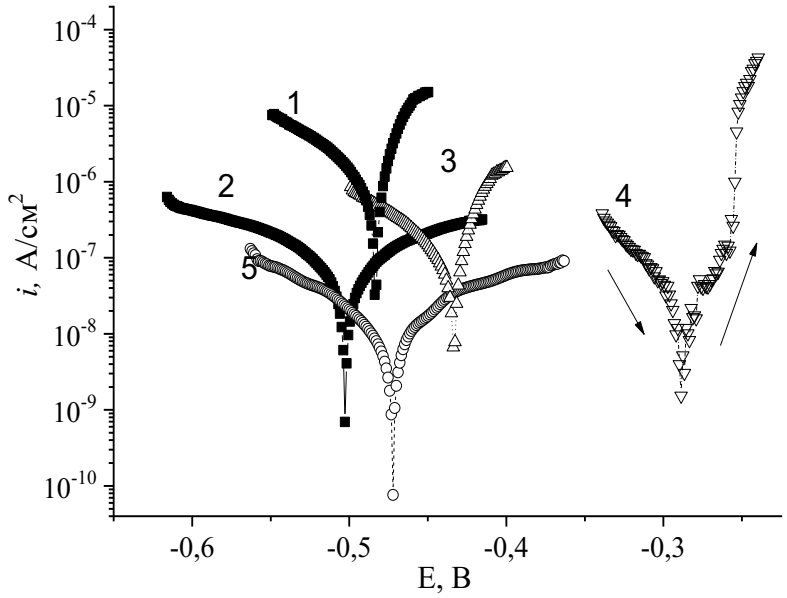


Рисунок 4.14 - Напівлогарифмічні вольтамперометричні криві АМС на основі Al у 0,1 М водному розчині NaCl: *1* – $Al_{87}Y_5Ni_8$, *2* – $Al_{87}Gd_5Ni_8$, *3* – $Al_{87}Dy_5Ni_8$, *4* – $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$, *5* – $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ (діапазон **I**).

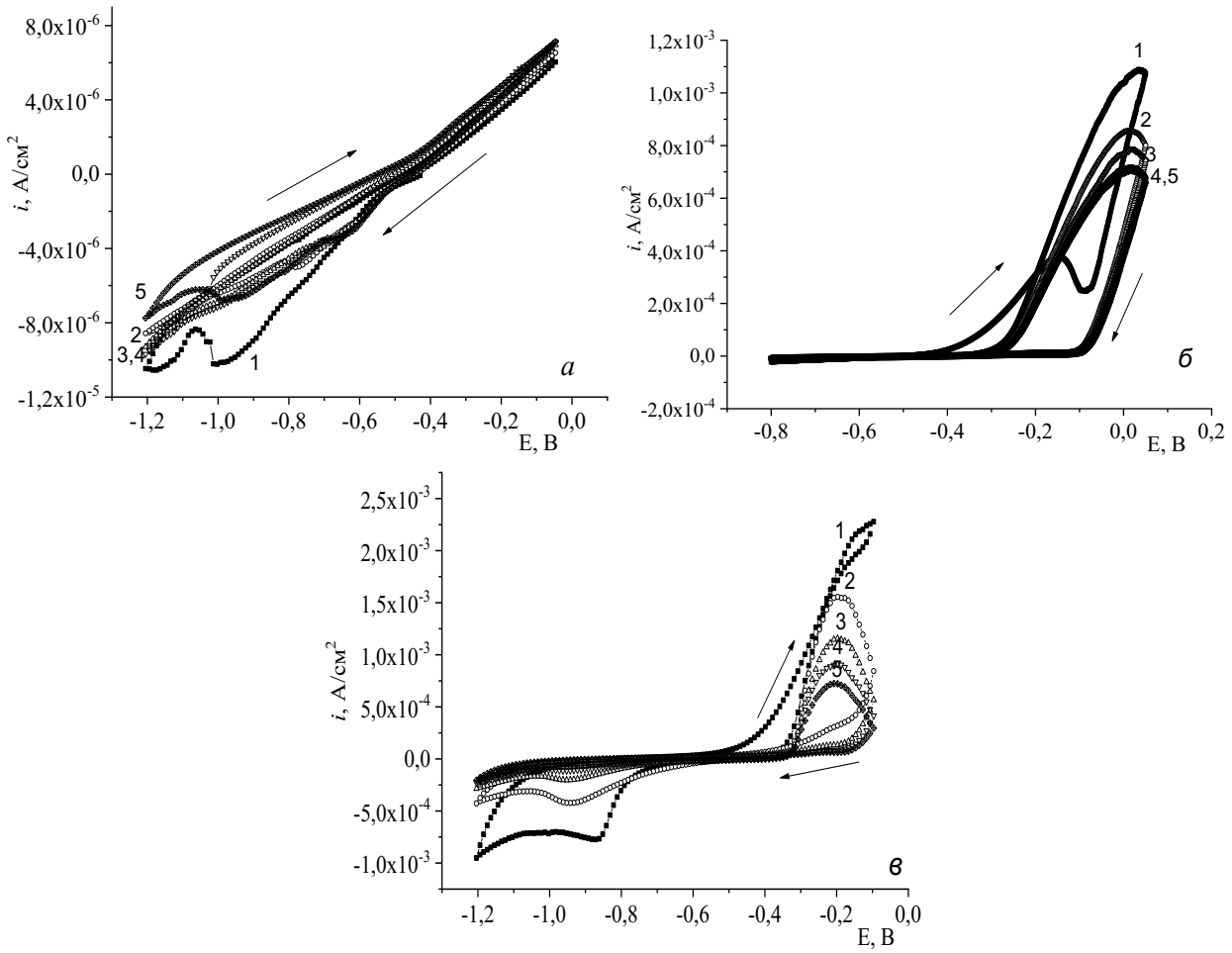


Рисунок 4.15 - Циклічні вольтамперограми АМС на основі Al у 0,1 М водному розчині NaCl: *а* – $Al_{87}Y_5Ni_8$, *б* – $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, *в* – $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ (діапазон **II**; *1–5* - номер циклу; стрілками показано напрям сканування потенціалу).

Результати електрохімічних досліджень в діапазоні **II**, показали, що невеликі зміни у складі, часткове легування або заміна Y на Gd/Dy призводить до зміни форми вольтамперометричних діапазоні (рис. 4.15). Вольтамперограми базового АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ (рис. 4.15, *а*) ілюструють, що діапазон густини струмів окиснення-відновлення в межах досліджуваних потенціалів є найнижчими та становлять ~10^{-6} А/см^2. Заміна Y лише на 1 ат. % Gd призводить до підвищення діапазону густини струмів на порядок (рис. 4.15, *б*). Значення струмів окиснення та відновлення АМС-електродів легованих лише Gd наближаються до ~10^{-3} А·см$^{-2}$ (рис. 4.15, *в*).

Слід зазначити, що збільшення числа циклів поляризації електродів призводить до зменшення значень струму окиснення для всіх досліджуваних АМС.

Таблиця 4.5 - Корозійні характеристики вихідних АМС на основі алюмінію в 0,1 М розчині NaCl

АМС	$E_{кор.}$, В	$i_{кор.}$, А·см$^{-2}$	R_n, Ом	$E_{кор.}$, В	$i_{кор.}$, А·см$^{-2}$	R_n, Ом
	±50 мВ від $E_{кор.}$			-1,2…+0,1 В (5 цикл)		
$Al_{87}Y_5Ni_8$	–0,40	$5{,}7\cdot10^{-8}$	$2{,}13\ 10^4$	–0,50	$5{,}8\cdot10^{-7}$	$1{,}81\cdot10^2$
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	–0,52	$3{,}3\cdot10^{-7}$	$1{,}59\ 10^4$	–0,61	$1{,}3\cdot10^{-8}$	$2{,}10\cdot10^2$
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	–0,64	$8{,}5\ 10^{-7}$	$3{,}3\ 10^2$	–0,48	$3{,}4\cdot10^{-8}$	$6{,}47\cdot10^3$
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$	–0,78	$4{,}3\ 10^{-7}$	$4{,}5\ 10^3$	–0,64	$1{,}4\cdot10^{-8}$	$4{,}53\cdot10^3$
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	–0,83	$2{,}0\cdot10^{-7}$	$3{,}1\ 10^2$	–0,47	$5{,}4\cdot10^{-8}$	$1{,}26\cdot10^4$
$Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$	–0,47	$1{,}3\ 10^{-9}$	$2{,}02\ 10^4$	–0,26	$1{,}2\cdot10^{-9}$	$1{,}55\cdot10^3$
$Al_{87}Dy_5Ni_8$	–0,67	$6{,}6\cdot10^{-8}$	$2{,}75\ 10^2$	–0,43	$1{,}9\cdot10^{-9}$	$7{,}74\cdot10^4$
$Al_{87}Dy_5Fe_8$	–0,85	$3{,}5\cdot10^{-7}$	$1{,}51\ 10^4$	–0,42	$1{,}8\cdot10^{-9}$	$2{,}19\cdot10^3$

Причиною такого ефекту є утворення нерозчинних оксидно-гідроксидних шарів компонентів сплаву, основою яких є алюміній (оскільки його концентрація на поверхні найбільша) (рис. 4.13). Основні оксиди лантаноїдів Me_2O_3 характеризуються високою ентальпією утворення (ΔG^o = ~1600 кДж/моль). Тому відмінності щодо товщини та швидкості утворення пасиваційних оксидних шарів можна пояснити різницею у значеннях енергій іонізації E_{ion} для переходів $Me^0 \rightarrow Me^+$, які становлять 5,986, 7,635, 6,217, 6,12 і 6,82 еВ для $Al^0 \rightarrow Al^+$, $Ni^0 \rightarrow Ni^+$, $Y^0 \rightarrow Y^+$, $Gd^0 \rightarrow Gd^+$ та $Dy^0 \rightarrow Dy^+$, відповідно. Зменшення іонного радіуса в послідовності Y > Gd > Dy призводить до ущільнення вихідних аморфних поверхневих шарів (рис. 4.13).

Ймовірно, корозію досліджуваних АМС можна представити як процес селективного розчинення РЗМ, які є електрохімічно активнішими порівняно з алюмінієм та ПМ ($E^o_{Y^0/Y^{+3}}$ = -2,372 В, $E^o_{Gd^0/Gd^{+3}}$ = –2,397 В, $E^o_{Dy^0/Dy^{+3}}$ = -2,353 В, $E^0_{Al^0/Al^{+3}}$ = –1,663 В, $E^o_{Fe^0/Fe^{+2}}$ = -0,44 В, $E^0_{Ni^0/Ni^{+2}}$ = –0,250 В) [145]. За рахунок цього в поверхневих шарах сплаву виникають вакансії, в напрямку яких відбувається дифузія корозійностійких елементів, що призводить до зміни кіне-

тики розчинення поверхні сплаву. Електрохімічна активність РЗМ зумовлена їх електронною будовою. Зокрема 4*f* електронний рівень є енергетично близьким до підрівня 5*d*, тому для усіх лантаноїдів окрім Gd, спостерігається перехід 5*d*-електрона на 4*f*-підрівень. Така електронна структура призводить до зростання їх реакційної здатності, близької до активності 3*d*-металів. Зокрема, лантаноїди (особливо Gd) здатні реагувати з різними металами, включаючи Al, що призводить до утворення інтерметалідів у певних умовах [3]. Окрім того слід звертати увагу на значення pH, яке встановлюється на межі електрод/розчин, бо в слабокисних середовищах на поверхні РЗМ швидко формуються захисні оксидні шари. Тому вищу стійкість до корозії АМС на основі Al з добавками рідкісноземельних металів можна передбачати заздалегідь.

Введення атомів Fe у базовий сплав $Al_{87}Y_5Ni_8$ призводять до зсуву потенціалу корозії у катодний бік до ≈–0,38 В (табл. 4.5, діапазон **I**), що вказує на швидше окиснення поверхні $Al_{87}Y_1Gd_4Ni_4Fe_4$. Струми корозії є вищими на порядок, ніж для сплаву $Al_{87}Gd_5Ni_8$, а опір поляризації зменшується до $4{,}5\cdot10^3$ Ом·см$^{-2}$. Це, ймовірно, приводить до легшого утворення щільних оксидних шарів на поверхні сплаву, що утруднює дифузію елементів та надалі зумовлює вищу корозійну стійкість сплаву $Al_{87}Y_1Gd_4Ni_4Fe_4$. Корозійні процеси в 0,1 М розчині NaCl помітно змінюють мікроскопічний рельєф поверхні АМС, згладжуючи глибокі початкові дефекти (рис. 4.13, *а–в*) їх поверхні, що підтвердьжують отримані мікрофотографії поверхні зразків.

На рис. 4.16 представлено зміну параметрів корозійної стійкості досліджуваних сплавів залежно від природи атомів РЗМ, що входять до складу сплаву. З рис. 4.16, *а* та табл. 4.5 видно, що для базового АМС та АМС, легованого Dy, потенціал корозії та опір поляризації є приблизно однаковими і зростають для сплаву легованого Fe, що свідчить про зростання корозійної стійкості. Отже, за результатами тестування корозійної тривкості в 0,1 М водному розчині NaCl в інтервалі потенціалів ±50 мВ від потенціалу корозії (діапазон **I**) досліджені вихідні Al-АМС можна розташувати у такій послідовності за зменшенням абсолютного значення потенціалу корозії:

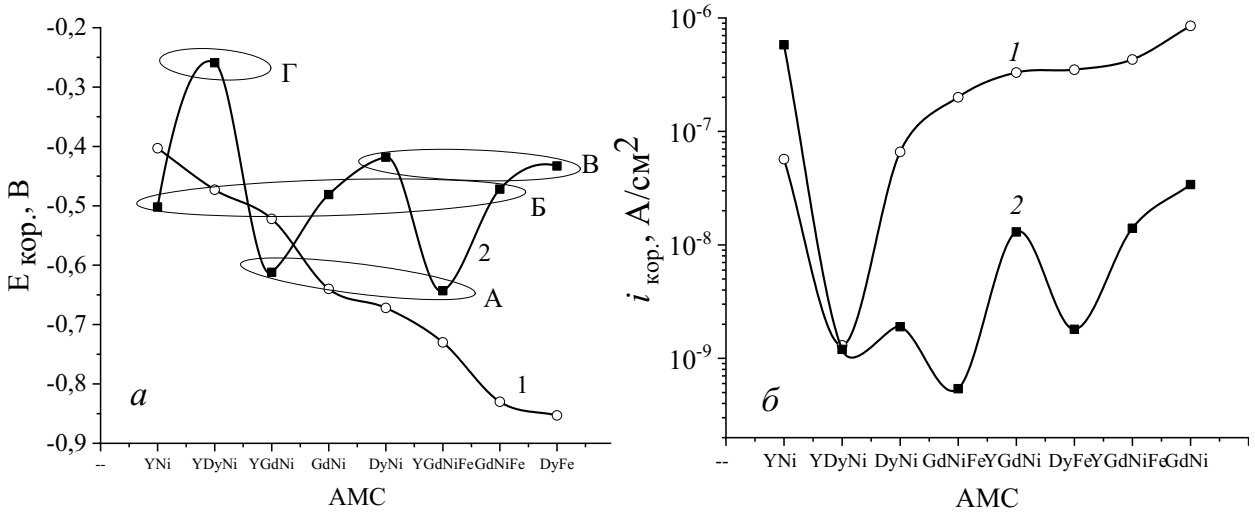


Рисунок 4.16 - Вплив складу досліджуваних АМС додатків РЗМ та Fe на потенціал (*а*) та густину струму (*б*) корозії в 0,1 М водному розчині NaCl під час поляризації у діапазонах **I** (*1*) та **II** (*2*)

$$Al_{87}Y_5Ni_8 > Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8 > Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8 > Al_{87}Gd_5Ni_8 > Al_{87}Dy_5Ni_8 >$$
$$> Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4 > Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4 > Al_{87}Dy_5Fe_8.$$

У випадку густин струму корозії подібна послідовність є фактично оберненою, а саме:

$$Al_{87}Y_5Ni_8 < Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8 < Al_{87}Dy_5Ni_8 < Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4 < Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8 <$$
$$< Al_{87}Dy_5Fe_8 < Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4 < Al_{87}Gd_5Ni_8.$$

Сканування потенціалу у інтервалі від –1,2 до +0,1 В (діапазон **II**) призводить до зміни термодинамічної активності АМС в розчині NaCl, а густини струмів корозії знижуються порівняно з поляризацією в діапазоні **I**. Більше того, порівняно з базовим сплавом $Al_{87}Y_5Ni_8$, густини струмів корозії усіх інших досліджених АМС є суттєво нижчі, що свідчить про вплив природи РЗМ на пасивацію поверхні внаслідок утворення оксидно-гідроксидних захисних шарів. Загалом, як показано на рис. 4.16, *а*, можна виокремити чотири групи сплавів з приблизно однаковими значеннями потенціалів корозії, а саме:

А) $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ - $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$;

Б) $Al_{87}Y_5Ni_8$ - $Al_{87}Gd_5Ni_8$ - $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$;

В) $Al_{87}Dy_5Ni_8$ - $Al_{87}Dy_5Fe_8$;

Г) $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$.

При цьому спільним для груп ***В*** та ***Г***, яким притаманні найвищі значення потенціалів корозії, є наявність Dy у їх складі. Окрім того, треба зазначити, що характер залежності густини струму корозії від природи легуючих додатків є дещо інший порівняно з залежністю для потенціалів корозії. Спостережувані відмінності зумовлені, очевидно, впливом морфології поверхні зразків АМС, вірніше її зміною в результаті формування поверхневих захисних оксидно-гідроксидних шарів, що передусім визначає саме густину струмів корозії.

Електрохімічні процеси на межі АМС-електрод | 0,1 М водний розчин NaCl досліджено методом електрохімічної імпедансної спектроскопії при потенціалі корозії (табл. 4.5). На рис. 4.17 наведено діаграми Боде аморфних сплавів $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Dy_5Ni_8$ та $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$ у цьому корозійному середовищі. Видно, що найменша частотна сталість реального опору спостерігається для АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$. Заміна Y на Dy (рис. 4.17) розширює частотний діапазон опорів, а за їх сумісної присутності форма залежності вказує на існування двох міжфазових меж. Цей ефект можна пояснити включенням оксидів РЗМ у дефекти пасиваційного шару, що пов'язано із великим радіусом іона Y^{3+} (0,097 нм), який є найбільшим порівняно з усіма радіусами як атомів, так й інших іонів у складі АМС. Двостадійний процес перенесення через межу АМС | 0,1 М

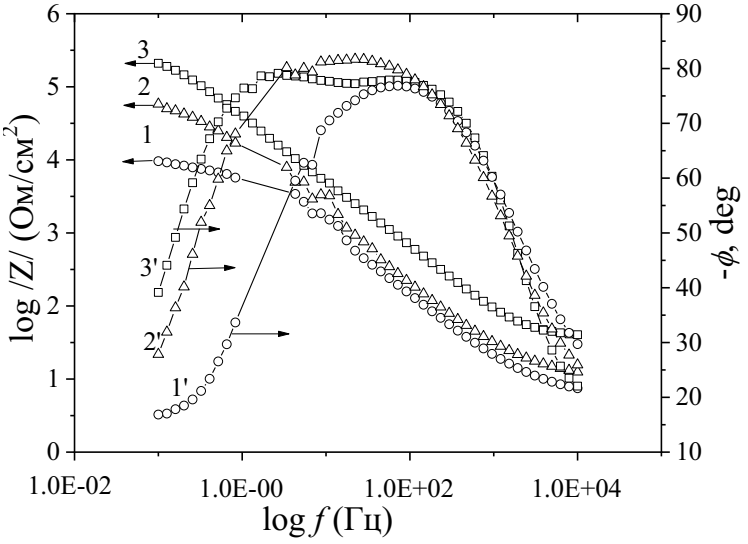


Рисунок 4.17 - Діаграми Боде аморфних сплавів $Al_{87}Y_5Ni_8$ (*1*, *1′*), $Al_{87}Dy_5Ni_8$ (*2*, *2′*), $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$ (*3*, *3′*) у 0,1 М водному розчині NaCl (*Z* – імпеданс; ϕ - фазовий кут) [400].

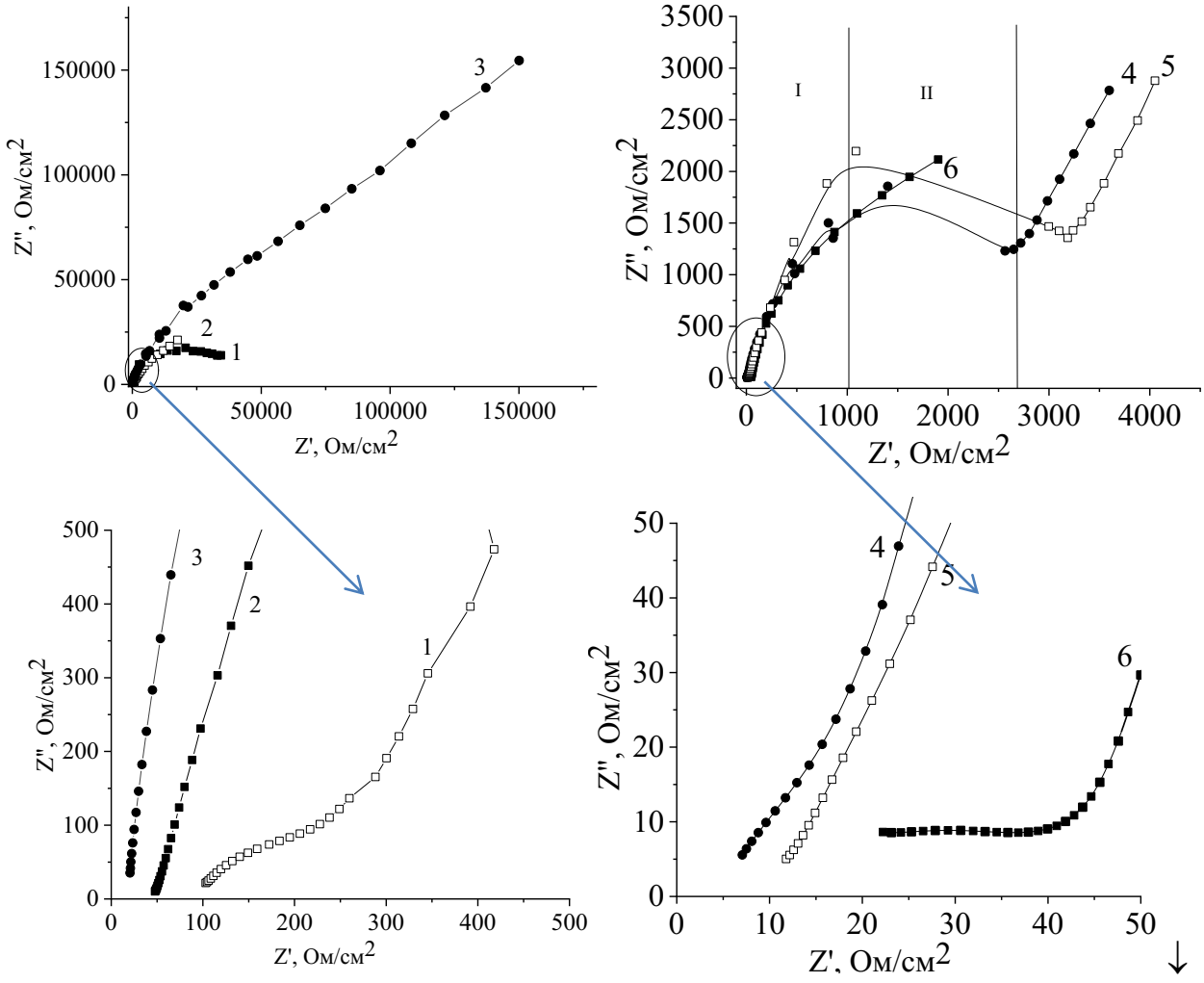


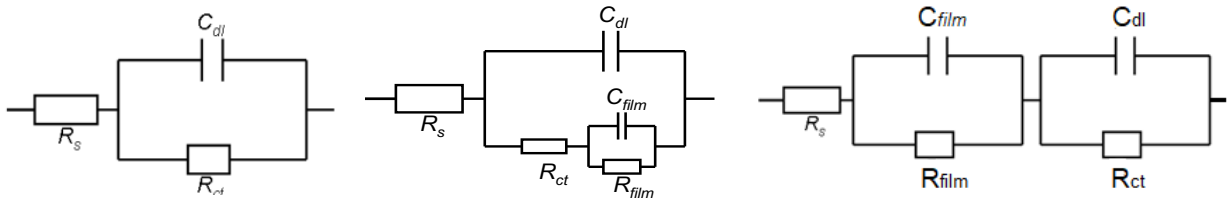
Рисунок 4.18 - Криві Найквіста для АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ (*1*), $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$ (*2*), $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ (*3*), $Al_{87}Dy_5Ni_8$ (*4*), $Al_{87}Dy_5Fe_8$ (*5*) $Al_{87}Gd_5Ni_8$ (*6*) в 0,1 М розчині NaCl

водний розчин NaCl (рис. 4.17, крива *3*) вказує на те, що шар оксиду, який утворюється у присутності іонів двох різних рідкісноземельних металів, створює дифузійний бар'єр, який ізолює поверхню АМС.

На рис. 4.18 наведено криві Найквіста, за формою яких можна запропонувати електричну схему, якою описується міжфазова межа. Імпедансні залежності Найквіста можна розділити на три діапазони: I – високо-, II – середньо- та III – низькочастотний. Слід зазначити, що кут нахилу (α) імпедансних залежностей у високочастотній області Z' має конкретний фізичний зміст: при $\alpha \approx 45^o$ катодний і анодний процеси контролюються швидкістю перенесення заряду через оксидні шари; активаційний контроль електродних процесів характеризує

кут нахилу $\alpha > 45^{o}$, а при $22{,}5^{o} < \alpha < 45^{o}$ має місце дифузійний контроль перенесення заряду. У високочастотному діапазоні проявляються ізоляційні властивості антикорозійних покривів, які при контакті з електролітом створюють опір розчину R_s з різним механізмом перенесення заряду.

Моделювання електрохімічних процесів на межі поділу виконано з використанням еквівалентних електричних схем, які включають елементи, що характеризують міжфазову межу АМС | розчин електроліту, для якої умовно можна виділити декілька випадків меж, а саме: АМС | непористий аморфний оксидний шар | електроліт і АМС | пористий оксидний шар | електроліт. При цьому непористий аморфний оксидний шар щільно покриває поверхню. Для підбору електричних моделей, отриманих для покриттів, самочинно сформованих на різних сплавах (рис. 4.13), була використана модель для опису двох електрохімічних меж поділу. Всі межі поділу характеризуються опором електроліту R_s, опором перенесення заряду R_{ct} та елементом постійної фази *CPE*, (Constant Phase Element), який характеризує ємність реальних систем. При проходженні електричного струму через межу розділу АМС | розчин електроліту одна його частина витрачається на фарадеївський процес, пов'язаний з перебігом реакцій відновлення або окиснення (перенесенням зарядів з поверхні АМС в об'єм електроліту або ж в зворотному напрямі) на поверхні АМС, а друга - на заряджання ПЕШ. Електрохімічні процеси для АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_8$ добре описуються еквівалентною схемою 4.19, *а*, де CPE_{dl} - ємність



а *б* *в*

Рисунок 4.19 - Еквівалентні електричні схеми, які було використано для опису електрохімічних процесів на міжфазовій межі аморфний сплав | аморфна (дефектна) оксидна плівка | 0,1 М водний розчин NaCl: R_s – опір розчину; R_{film} та CPE_{film} – опір та ємність оксидної плівки; R_{ct} та CPE_{dl} – опір та ємність ПЕШ на межі АМС | розчин електроліту (пояснення див. у тексті).

ПЕШ, а R_{ct} – опір перенесення заряду. Електрохімічні параметри ЕІС для цих трьох сплавів наведено в таблиці 4.6, *а*. Якщо ж на електроді окрім фарадеївських процесів одночасно відбувається утворення оксидно-гідроксидних плівок, то в схему необхідно ввести додаткові елементи, в результаті чого вона набуває вигляду як на рис. 4.19, *б*. Такою схемою описуються електродні процеси на поверхні АМС, які частково леговані Fe (табл. 4.6, *б*).

Слід зазначити, що утворені пасивуючі шари характеризуються закритими та/або відкритими порами. Це впливає на модель електричної схеми та, відповідно, на імпедансні характеристики, зокрема опір перенесення заряду. На мікрофотографіях АМС легованих Dy спостерігається сітка сформованих пор (рис. 4.13). Тому процеси на межі поділу фаз можна описати електричною схемою з використанням CPE наведеною на рис. 4.19, *в*.

Використовуючи вищенаведені електричні схеми, визначено параметри процесів перенесення заряду через міжфазову межу АМС | розчин електроліту (табл. 4.19), їх аналіз показує, що одночасне легування двома металами, а саме Y та Gd, Y та Dy, Ni та Fe, призводить до поліпшення захисних властивостей поверхневих шарів АМС, внаслідок того що, змішані оксиди Al та легуючих додатків беруть участь у формуванні захисних поверхневих шарів. Методом ЕІС було підтверджено, що змішані оксиди Al, Ni, Dy або Gd утворюють щільніші поверхневі шари, які обмежують контакт агресивних іонів електроліту з металевою поверхнею АМС.

Ґрунтуючись на підборі електричних схем з похибкою 10^{-2} %, можна розділити досліджувані АМС за моделями межі поділу фаз на три групи:

1. $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_8$;
2. $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$, $Al_{87}Dy_5Ni_8$, $Al_{87}Dy_5Fe_8$;
3. $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$.

Для дослідження часової залежності імпедансу та впливу додатків Fe на формування ущільнених захисних поверхневих шарів аморфних сплавів на основі алюмінію у 0,1 М водному розчині натрій хлориду обрано пару сплавів $Al_{87}Gd_5Ni_8$ - $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$. Як зазначалося вище, самочинно створені поверхне-

Таблиця 4.6, *а* - Імпедансні характеристики АМС в 0,1 М водному розчині NaCl визначені, за схемою на рис. 4.19, *а*

АМС	$E_{кор.}$, В	R_s, Ом	$R_{ct}\cdot10^{-3}$, Ом	$C_{dl}\cdot10^{5}$, Ф/см^2	n	R_f	$d \pm 5$, нм
$Al_{87}Y_5Ni_8$	–0,40	47,3	4,60	3,23	0,8817	1,61	27,4
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	–0,52	45,6	4,80	4,53	0,8692	2,26	19,6
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	–0,64	43,4	5,13	4,00	0,8769	2,00	22,1

Таблиця 4.6, *б* - Імпедансні характеристики АМС в 0,1 М водному розчині NaCl визначені, за схемою на рис. 4.19, *б*

АМС	$E_{кор.}$, В	R_s, Ом	$R_{ct}\cdot10^{-3}$, Ом	$CPE_{dl}\cdot10^{5}$, Ф/см^2	n	R_f	d, нм	$R_{film}\cdot10^{-3}$, Ом	$CPE_{film}\cdot10^{4}$, Ф/см^2	n	R_f	d, нм
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	–0,83	12,4	452	1,73	0,8898	6,87	52,0	56,9	0,52	0,6987	4,5	336
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$	–0,78	14,7	352	0,98	0,8981	6, 82	47,0	74,2	1,25	0,6785	4,8	255
$Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$	–0,47	95,4	56,4	8,70	0,8207	0,43	4,30	0,139	1,21	0,7889	6,06	139

Таблиця 4.6, *в* - Імпедансні характеристики АМС в 0,1 М водному розчині NaCl визначені, за схемою на рис. 4.19, *в*

АМС	$E_{кор.}$, В	R_s, Ом	$R_{ct}\cdot10^{-3}$, Ом	$CPE_{dl}\cdot10^{5}$, Ф/см^2	n	R_f	d, нм	$W\cdot10^{3}$	d, нм
$Al_{87}Dy_5Ni_8$	–0,67	87,36	2,62	8,40	0,8391	0,42	1,02	0,4517	482
$Al_{87}Dy_5Fe_8$	–0,85	82,13	3,11	9,60	0,8462	0,48	1,06	0,4664	260

ві захисні шари на АМС $Al_{87}Gd_5Ni_8$ є хімічно та структурно неоднорідні з дірковими дефектами (рис. 4.13, *а*). Елементний аналіз у відмічених точках показав, що в темносірих ділянках (точки 1 та 3) вміст Gd та Ni вищий. Після часткової заміни Ni на 4 ат. % Fe у сплаві підвищується однорідність окисненої поверхні АМС. Пасивуючі шари на аморфному сплаві $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ однорідніші і менш дефектні. Кількісний вміст Gd в поверхневих шарах сплаву, легованого Fe, зростає вдвічі (рис. 4.13, *д*).

При цьому дефекти захисних шарів впливають на швидкість усталення електродного потенціалу (рис. 4.20), що ілюструють потенціометричні залежності досліджуваних АМС-електродів в розчині натрій хлориду [96]. Аморфний сплав на основі Al з додатками Gd і Ni досить активно взаємодіє з агресивним середовищем, про що свідчать коливання потенціалу в результаті виникнення поверхневих гальванопар (рис. 4.20). Зокрема, початковий потенціал сплаву $Al_{87}Gd_5Ni_8$ становить –0,775 В, однак вже після ~150 хв потенціал в результаті редокс-процесів набуває набуває суттєво додатнішого стабільного значення, а саме –0,50 В. Стаціонарне значення поверхневого потенціалу досягається приблизно впродовж 900 хв і складає -(0,51÷0,52) В [97].

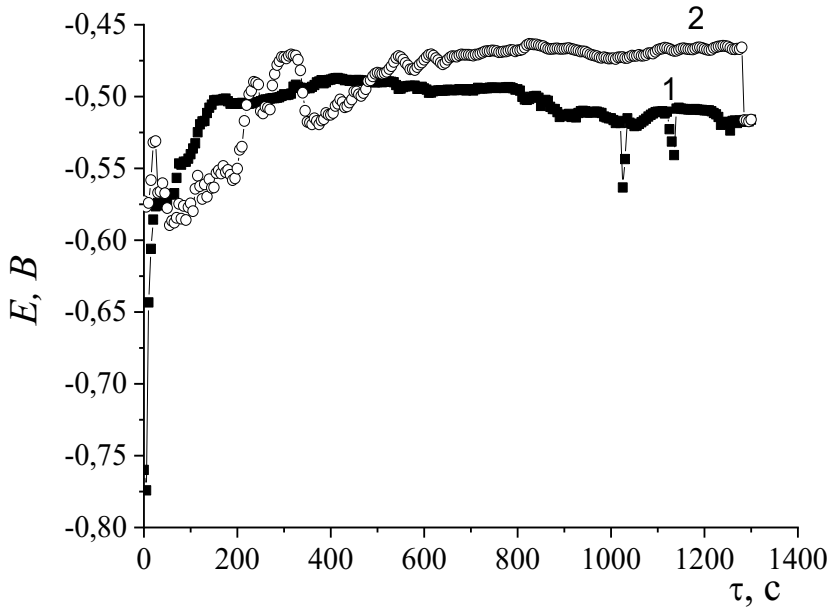


Рисунок 4.20 – Хронопотенціометричні криві АМС-електродів $Al_{87}Gd_5Ni_8$ (*1*) та $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ (*2*) в 0,1 М водному розчині NaCl

Часткова заміна Ni на Fe у сплаві $Al_{87}Gd_5Ni_8$ призводить до зсуву початкового потенціалу електрода в анодний бік і для сплаву $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ становить –0,575 В. На потенціограмах даного сплаву впродовж перших 50 с та в інтервалі 200–400 с контакту з корозійним середовищем помітні чітко сформовані екстремуми, які свідчать про перебудову та зміну складу мікрогальванопар [98]. Проте у випадку АМС $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ стаціонарне значення його потенціалу при контакті з водним розчином натрій хлориду (–0,47 В) усталюється значно швидше порівняно з $Al_{87}Gd_5Ni_8$, а саме впродовж 660 с. Загалом стаціонарні значення потенціалів поверхні обидвох сплавів є достатньо близькі (-0,52 та -0,47 В, відповідно), хоча їх початкові значення відрізнялись на 0,2 В.

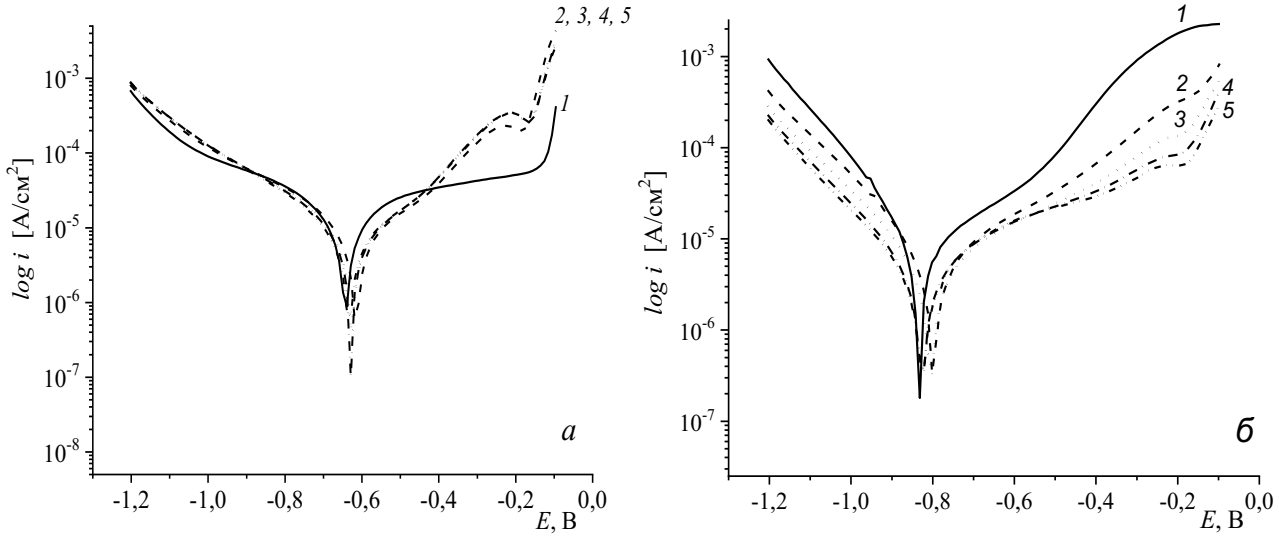


Рисунок 4.21 – Вольтамперні криві АМС-електродів $Al_{87}Gd_5Ni_8$ (*а*) та $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ (*б*) в 0,1 М водному розчині NaCl для перших пяти (*1–5*) циклів сканування потенціалу зі швидкістю 50 мВ/с.

На рис. 4.21 наведено вольтамперні криві (5 перших циклів поляризації) АМС-електродів $Al_{87}Gd_5Ni_8$ та $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$. В ході циклювання потенціал корозії АМС $Al_{87}Gd_5Ni_8$ практично не змінюється і знаходяться в межах –(0,61 …0,64) В, тоді як струми корозії зменшуються (практично в 1,5 рази), а саме від 0,99 до 0,65 мкА/см^2 (рис. 4.21, *а*, табл, 4.7). Це свідчить про покращення корозійної тривкості досліджуваних АМС-електродів $Al_{87}Gd_5Ni_8$ порівняно з кристалічними аналогами на основі алюмінію [268]. Форма вольтамперометричної

Таблиця 4.7 – Поляризаційні характеристики АМС-електродів в 0,1 М водному розчині NaCl

Цикл сканування потенціалу	$Al_{87}Gd_5Ni_8$			$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$		
	$-E_{кор.}$, В	$i_{кор.}$, мкА/см^2	$R_p \cdot 10^{-3}$, Ом/см^2	$-E_{кор.}$, В	$i_{кор.}$, мкА/см^2	$R_p \times 10^{-3}$, Ом/см^2
40	0,64	0,99	4,5	0,83	0,21	12,0
80	0,61	0,63	6,5	0,80	0,36	10,1
120	0,63	0,46	6,7	0,81	0,37	16,0
160	0,63	0,11	7,1	0,83	0,38	12,0
200	0,63	0,65	6,4	0,83	0,36	14,0

кривої АМС $Al_{87}Gd_5Ni_8$ для першого циклу сканування потенціалу (рис. 4.21, *а*, крива *1*), а саме наявність широкої горизонтальної ділянки (ΔE = 0,4 В), підтверджує присутність поверхневої пасиваційної плівки. Подальша поляризація електрода спричиняє повторну активацію поверхні АМС $Al_{87}Gd_5Ni_8$, про що свідчить стрімкіший нахил вольтамперних кривих, а також поява максимуму в інтервалі потенціалів –(0,3…0,2) В, який відповідає перепасивації поверхні сплаву. Стрімкий нахил ділянок вольтамперних кривих за потенціалів –(0,2… 0,1) В є відкликом дифузії іонів Cl^- через дефекти захисних шарів та утворення пітінгів [309, 310] на поверхні сплаву $Al_{87}Gd_5Ni_8$.

Атоми феруму в складі сплаву $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ призводять до зсуву потенціалів корозії у катодний бік до ≈–0,8 В (рис. 4.21, *б*), що вказує на термодинамічно легше окиснення поверхні. Проте, струми корозії є дещо менші, ніж для сплаву $Al_{87}Gd_5Ni_8$, опір поляризації зростає до $(14…16)\cdot10^3$ Ом·см$^{-2}$ (табл. 4.7). Це пов’язано з кращою ізоляційною здатністю оксидних шарів, які спричиняють вищу корозійну тривкість сплаву $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$.

Електрохімічні редокс-процеси обох електродів в результаті їх поляризації в корозійному середовищі помітно змінюють рельєф поверхні (рис. 4.22). З порівняння зображень, наведених на рис. 4.13 *а, д* та рис. 4.22, можна зробити висновок, що внаслідок електрохімічних процесів глибокі дефекти поверхні

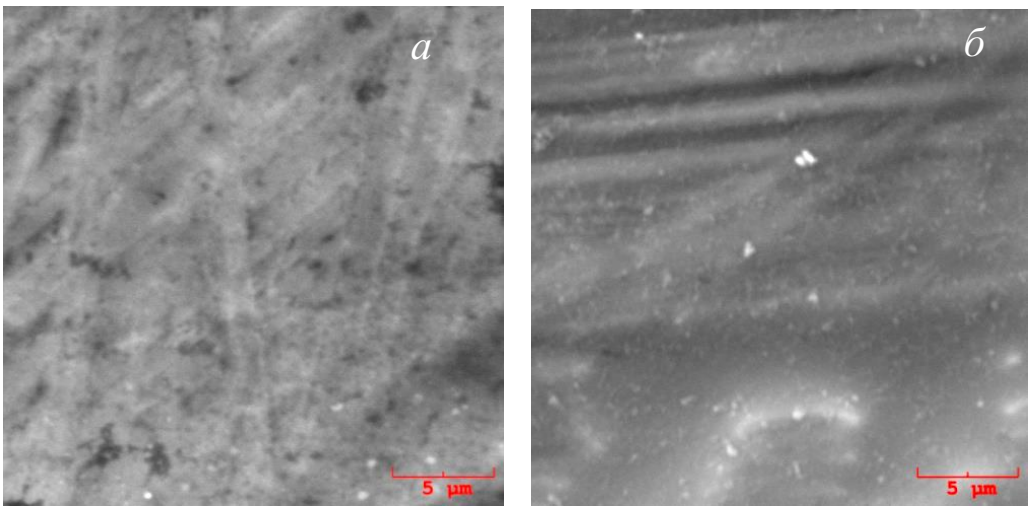


Рисунок 4.22 - Мікрофотографії поверхні АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ (*а*) та $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$ (*б*) електродів після 5 циклів поляризації (див. рис. 4.21) в 0,1 М водному розчині NaCl.

АМС $Al_{87}Gd_5Ni_8$ та $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ в 0,1 М NaCl дещо згладжуються, хоч покрив не стає повністю однорідним.

Корозійну тривкість АМС-електродів після п’яти циклів поляризації в межах (–1,2)…(+0,1) В у 0,1 М водному розчині NaCl також досліджено методом електрохімічної імпедансної спектроскопії. Частотний вплив при ЕІС на АМС-електрод здійснювали протягом 3–60 хв. Отримані імпедансні залежності представлені у формі кривих Найквіста, наведено на рис. 4.23. Окиснювальний

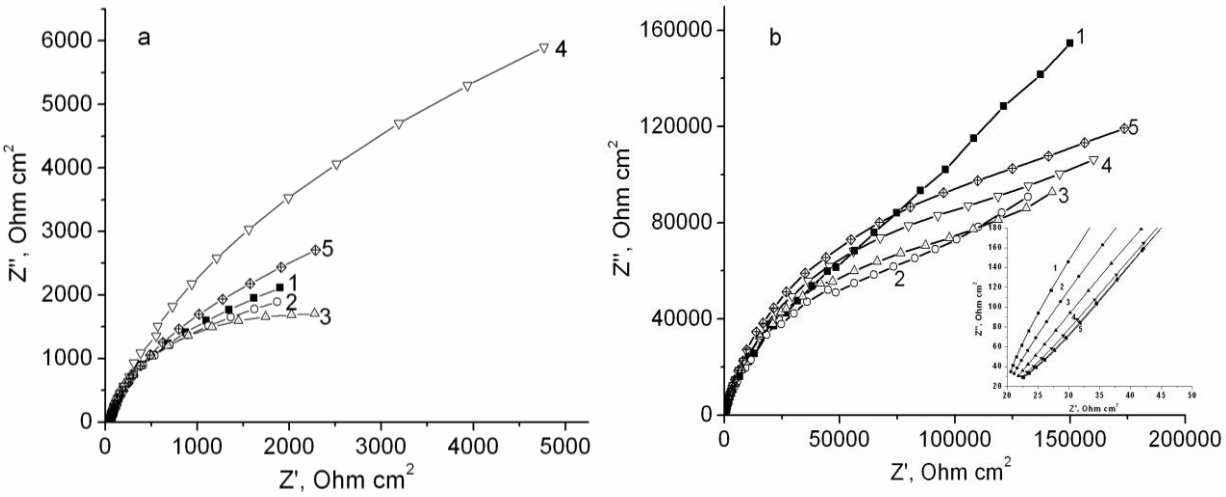


Рисунок 4.23 – Криві Найквіста АМС $Al_{87}Gd_5Ni_8$ (*а*) та $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ (*б*) після 1–5 циклів сканування потенціалу в 0,1 М водному розчині NaCl (див. рис. 4.21) [399].

процес моделювали за двома електричними схемами (рис. 4.18, *а, б*) в програмі Avtolab з похибкою 0,05%. Якщо перша – це найпростіша електрична еквівалентна схема, яка сумарно описує межу поділу фаз АМС | електроліт, то інша окремо характеризує межу поділу АМС/електроліт та оксидний шар/електроліт, що має місце при формуванні пористих захисних оксидних шарів.

Як свідчать результати розрахунків, наведені у табл. 4.8, зі збільшенням тривалості електрохімічної реакції від 3 до 60 хв опір перенесенню заряду для АМС $Al_{87}Gd_5Ni_8$ постійно зростає (від $5{,}13\cdot10^3$ до $139\cdot10^3$ Ом), тоді як ємність ПЕШ зменшується відповідно до $1{,}6\cdot10^{-5}$ Ф/см^2. Заміщення у сплаві 4 ат. % Ni на Fe призводить до суттєвого (практично у двічі) підвищення опору перенесення заряду через межу поділу АМС | 0,1 М водний розчин NaCl до 297,9 Ом, тоді як ємність ПЕШ відповідно різко зменшується (до $5{,}0\cdot10^{-7}$ Ф/см^2). За результатами імпедансних досліджень розраховано товщину межі перенесення заряду d за рівнянням $C_{dl} = \varepsilon\varepsilon_0(S/d)$, де $S = 1$ см^2, $\varepsilon = 10$ (діелектрична проникність оксиду алюмінію), $\varepsilon_0 = 8{,}854\cdot10^{-14}$ Ф/см (вакуумна діелектрична константа)

Таблиця – 4.8 Імпедансні характеристики АМС у водному розчині 0,1 М NaCl, розраховані за електричною схемою, наведеною на рис. 4.19, *а*

Час реакції, хв	R_s, Ом	$R_{ct}\cdot10^{-3}$, Ом	$C_{dl}\cdot10^5$, Ф/см^2	n	R_f	d, *нм*
$Al_{87}Gd_5Ni_8$						
3	43,4	5,13	0,2	0,8752	9,93	4,45
6	44,7	15,2	6,6	0,8606	3,30	13,4
15	28,1	45,7	3,25	0,8783	1,62	27,2
30	24,4	66,2	2,28	0,8635	1,14	38,8
60	24,3	139,2	1,60	0,8391	0,80	55,3
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$						
3	14,5	140,9	0,05	0,8793	0,025	177,1
6	13,7	233,0	0,05	0,8706	0,026	169,3
15	15,9	303,8	0,06	0,8692	0,028	156,4
30	15,8	294,7	0,06	0,8648	0,028	155,9
60	15,1	297,9	0,06	0,8546	0,028	153,7

Таблиця – 4.9 Елекрохімічні параметри системи АМС $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$/0,1 М NaCl, визначені за електричною схемою, наведеною на рис. 4.19, *б*

τ, хв	R_s, Ом	$R_{ct}\cdot10^{-3}$, Ом	$C_{dl}\cdot10^{6}$, Ф/см^2	R_f	d, нм	$R_{film}\cdot10^{-3}$, Ом	$C_{film}\cdot10^{6}$, Ф/см^2	R_f	d, нм
3	12,4	452	1,73	0,087	52,0	56,9	0,52	0,029	150
6	16,3	230	3,56	0,180	24,5	96,0	0,71	0,035	124
15	17,5	318	2,57	0,129	34,4	94,0	0,87	0,044	102
30	17,1	470	1,64	0,082	53,7	67,0	1,09	0,055	81
60	16,6	560	1,24	0,062	71,0	34,0	1,44	0,072	62

[405]. Для АМС $Al_{87}Gd_5Ni_8$ загальна товщина d зарядженої межі з тривалістю електрохімічної реакції збільшується у 12,5 рази (табл. 4.9) і через 60 хв становить 55,3 нм. Для АМС $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ товщина d зарядженої межі вже на початку електрохімічного процесу досягає 177 нм і впродовж 60 хв дещо зменшується (до 153 нм) за рахунок ущільнення оксидного покрову, що підтверджують значення фактору шерехатості R_f, які залишаються практично сталими в часі і становлять 0,028.

Якщо товщина оксидного шару становить <100 нм, то основний вклад у процеси на межі електрод/розчин вносить фарадеївський струм. Оскільки товщина зарядженого шару у АМС $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ є >100 нм (табл. 4.8), то у найпростішу електричну схему (рис. 4.19, *а*) необхідно ввести додаткове електрикне коло, що містить ємність (C_{film}) і опір (R_{film}) оксидного шару. Виходячи з вище сказаного для опису процесів перенесення заряду через межу АМС $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ | 0,1 М водний розчин NaCl, обрано модель, яка описується електричною схемою $R_s[(R_{film}C_{film})(R_{ct}C_{dl})]$ з паралельним з'єднанням опорів (рис. 4.19, *б*). При цьому компонент схеми ($R_{film}C_{film}$) описує елемент Варбурга (W), оскільки прямолінійна ділянка кривих Найквіста за високих частот нахилена під кутом біля 45° (рис. 4.18, крива *3*), що свідчить про дифузію в однорідному просторово обмеженому шарі [405]. Похибка при виборі змодельованої електричної схеми становить ~$5\cdot10^{-2}$ %, що з високою ймовірністю підтверджує правильність включення у схему елементу Варбурга.

Результати імпедансних досліджень, розраховані за електричною схемою, наведеною на рис. 4.19, *б,* ілюструє табл. 4.9. Із приростом шерехатості поверхневих шарів збільшується проникність компонентів агресивного середовища до металевої поверхні і опір перенесенню заряду R_{ct} зменшується. Зі збільшенням тривалості електрохімічних процесів товщина оксидно-гідроксидних покривів зменшується від 150 до 62 нм. Процеси окиснення-відновлення на поверхні електродів пов'язані з дифузією іонів з або в об'єм поруватого оксидно-гідроксидного покриву. У високочастотній області значення опору перенесенню заряду та ємності подвійного електричного шару є малими, що характеризує оксидний покрив як поруватий і дефектний. Окрім того, за імпедансними параметрами розраховано усереднений коефіцієнт дифузії *D* аніонів розчину через оксидний шар [399] (рис. 4.24).

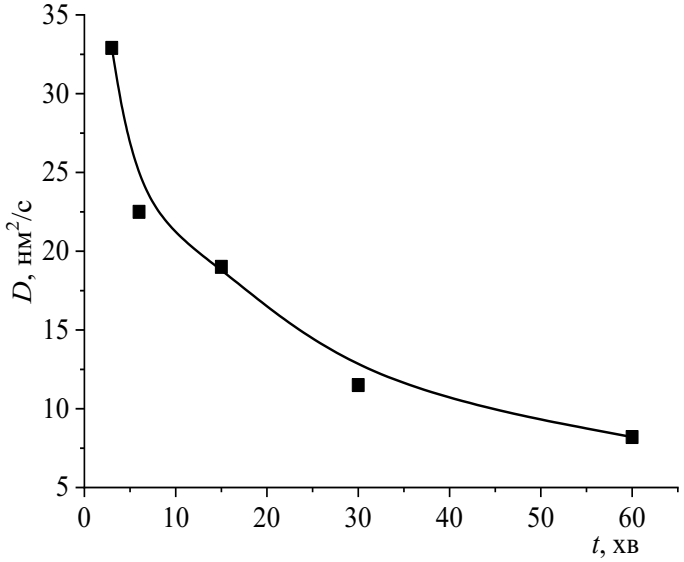


Рисунок 4.24 – Кінетика зміни усередненого коефіцієнту дифузії аніонів з водного розчину NaCl в оксидний шар на АМС $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$.

Введення в електричну схему моделі перенесення заряду елементу Варбурга (W) підтверджує вищу якість захисного оксидного шару на поверхні АМС $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ в агресивному середовищі. Проаналізувавши значення енергій Ґіббса утворення поверхневих оксидів та хлоридів ($\Delta G(Al_2O_3)$ = –1582; $\Delta G(AlCl_3)$ = –636; $\Delta G(Gd_2O_3)$ = –1600; $\Delta G(GdCl_3)$ = –928; $\Delta G(NiO)$ = −216; $\Delta G(Fe_2O_3)$ = −740; $\Delta G(Fe_3O_4)$ = −1014; $\Delta G(FeCl_3)$ = –334,27 кДж/моль), можна

припустити, що на поверхні АМС з однаковою ймовірністю формуються подібні за структурою оксиди алюмінію та гадолінію [405]. Тому при утворенні структурованих поверхневих оксидів їх кристалічна ґратка не є дефектною. Дефекти можуть виникати в результаті включення в кристалічну ґратку поверхневих оксидів іонів Ni^{2+}. На поверхні АМС в першу чергу з'являються стійкі оксиди алюмінію, поверхнева концентрація якого найбільша. Швидкість утворення пасивуючих оксидних шарів можна обгрунтувати значеннями енергії іонізації переходу $Me^0 \rightarrow Me^+$, яка для Al, Gd, Ni та Fe становить 5,986; 7,635; 6,12 та 7,893 еВ, відповідно. Зі зменшенням радіуса іона в ряді Gd^{3+} (0,0938 нм) > Ni^{2+} (0,079 нм) > Fe^{3+} (0,073 нм) > Al (0,057 нм) аморфні поверхневі шари ущільнюються. Найвища енергія іонізації заліза та найменший радіус іона Fe^{3+} уможливлює його інтеркаляцію в кристалічну ґратку оксиду Al, зменшуючи дефекти захисного шару.

Отже, на основі результатів циклічної вольтамперометрії у 0,1 М водному NaCl показано, що заміщення 4 ат. % нікелю на Fe у сплаві $Al_{87}Gd_5Ni_8$ призводить до зниження струмів корозії та підвищення значень опору поляризації, що дає підставу стверджувати про вищу антикорозійну тривкість АМС $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$. Показано, що на межі АМС $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ | поруватий оксид | 0,1 М NaCl відбуваються активні дифузійні окисно-відновні реакції, які описує елемент Варбурга.

4.4.3 Корозійні властивості АМС, відпалених за температур фазових переходів [406–408]

Границі зерен в кристалічних сплавах є місцями високих локальних напружень, сегрегації домішок і нанохімічної гетерогенності, що сприяє утворенню пітингів. Аморфна структура виключає мікроструктурні гетерогенності, які є місцями локального ініціювання корозії [3]. Однак, легуючі додатки можуть збільшувати стійкість до локальної корозії завдяки формуванню пасивної плівки, якщо вона збагачується елементом, який перешкоджає міграції Cl^--іонів крізь неї. Легуючі додатки ПМ чи РЗМ також зменшують здатність піттингів

розчинятися з достатньою швидкістю [4, 5], зокрема за рахунок утворення нерозчинних сполук, які дестабілізують ріст пітингу. Висока корозійна стійкість аморфних сплавів – наслідок зміни електронної будови атомів при їх переході від кристалічного до аморфного стану. Процес аморфізації супроводжується локалізацією валентних електронів, що призводить до підвищеної електрохімічної активності чистої поверхні і забезпечує високі захисні властивості утворюваних поверхневих оксидів [7]. Водночас результатом відпалу зразків є їх часткова/повна нанокристалізація, що може приводити до зворотних ефектів. Тому нами досліджено корозійні властивості Al-АМС, відпалених протягом 1 год за температур T_2, T_3 та T_4 (див. табл. 3.11), які відповідають закінченню першої, другої та третьої стадії нанокристалізації і були знайдені з ДСК-кривих при швидкості нагріву 20 К/хв.

Дослідження корозії відпалених АМС проводили при скануванні потенціалу у двох діапазонах: I) ±50 мВ від потенціалу корозії АМС (діапазон **I**); 2) від –1,5 В до +0,1 В (діапазон **II**). Як приклад, на рис. 4.25 наведено отримані вольтамперні залежності для АМС $Al_{87}Gd_5Ni_8$. Аналіз отриманих ВА-кривих

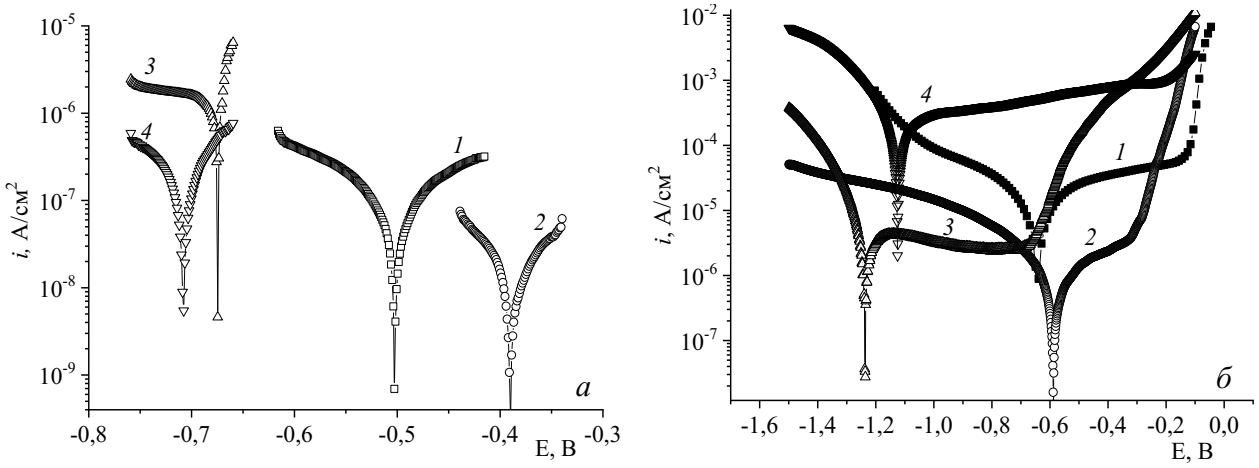


Рисунок 4.25 - Вольтамперні криві АМС-електрода $Al_{87}Gd_5Ni_8$ в 0,1 М водному розчині NaCl, зняті у (*а*) вузькому (±50 мВ від потенціалу корозії, діапазон **I**) та (*б*) широкому (–1,5 В до +0,1, діапазон **II**) В інтервалі потенціалів: *1* – вихідний сплав; *2*, *3*, *4* – зразки після 1-годинного відпалу за температур T_2 = 510, T_3 = 610 та T_4 = 643 К, що відповідають закінченню першого, другого та третього етапів нанокристалізації

свідчить, що незалежно від діапазону сканування потенціалів, сплав відпалений за температури T_2 (з вмістом нанокристалів алюмінію) проявляє найвищу корозійну стійкість, що проявляється у низьких значеннях струмів корозії та у зсуві потенціалів корозії в анодний бік порівняно з вихідними зразками (див. рис. 4.25, криві 1 та 2). Подальша нанокристалізація сплавів, коли має місце виділення кристалів вже твердого розчину Al(R) та інтерметалічних сполук (в результаті відпалу за температур T_3 та T_4), навпаки, зсуває потенціали корозії в катодну область, активує процеси пітингової корозії та призводить до зростання струму корозії.

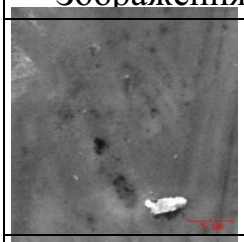
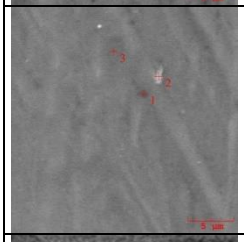
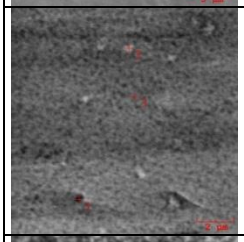
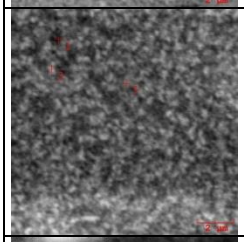
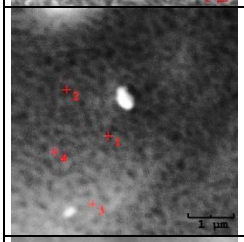
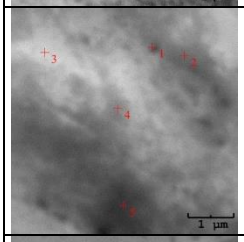
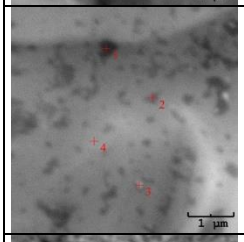
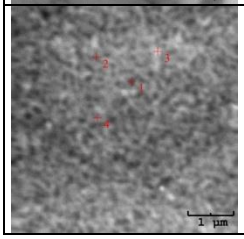
Для інших досліджених АМС було отримано аналогічні результати (див. табл. 4.10). Опір до поляризації набуває найвищих значень для структурованих АМС при температурі відпалу T_2, тобто, утворення нанокристалів алюмінію. Окрім цього на корозійну тривкість зразків впливають зміни в структурі поверхневих шарів, які набувають пористої структури. В результаті ізотермічного відпалу АМС за температур T_2, T_3 та T_4 відбуваються структурні та хімічні перетворення поверхні зразків сплавів (див. табл. 4.11), що помітно впливають на їх атикорозійну стійкість у 0,1 М водному розчині NaCl. При T_2 відбувається ущільнення поверхневих шарів, що покращує корозійні характеристики усіх АМС, свідченням чого є, зокрема, суттєве розширення пасиваційних ділянок на ВА (див. рис. 4.25). Відпал при T_3 та T_4 призводить до формування поверхневої гранульованої можливо пористої структури (див. мікрофотографії АМС, табл. 4.11). Через пори швидше дифундують іони розчину тим самим провокуючи корозію, що відображається на вищих значеннях густини струмів корозії.

Природу самочинно утворених оксидних шарів на поверхні АМС до та після їх відпалу досліджено методом ЕІС та проаналізовано за залежностями Мотт-Шоткі. На рис. 4.26 наведено криві Найквіста, отримані в 0,3% водному розчині NaCl для вихідних аморфних сплавів $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$, $Al_{87}Dy_5Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_8$ і $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ під час їх поляризації в потенціостатичному режимі у діапазоні потенціалів –(200…1000) мВ, відносно НКЕ. Внаслідок довготривалого контакту з повітрям та при електрохімічних навантаженнях

Таблиця 4.10 - Основні характеристики корозії алюмінієвих АМС, відпалених впродовж 1 год за температур закінчення фазових переходів за T_2, T_3 та T_4 (див. табл. 3.11) в 0,1 М розчині NaCl: $T_{відп,}$ – температура відпалу зразків; $i_{кор,}$ – густина струму корозії; $E_{кор,}$ – потенціал корозії; R_p – поляризаційний опір

АМС	Характеристична температура (див. табл. 3.11)	$T_{відп}$ ±5, К	$-E_{кор,}$, В	$i_{кор,}\cdot10^7$, А/см²	$R_p\cdot10^3$, Ом/см²	$-E_{кор,}$, В	$i_{кор,}\cdot10^6$, А/см²	$R_p\cdot10^2$, Ом/см²
			Межі сканування потенціалів під час поляризації					
			±50 мВ від $E_{кор.}$ (діапазон **I**)			від –1,5 В до +0,1 В (діапазон **II**)		
$Al_{87}Y_5Ni_8$	–	298	0,40	0,43	41,00	0,39	2,5	6,3
	T_2	532	0,22	0,21	51,80	0,48	1,2	12,5
	T_3	612	0,48	0,35	19,8	0,51	1,9	3,4
	T_4	639	0,67	46,5	18,4	0,56	12,3	3,1
$Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$	–	298	0,52	3,30	15,90	0,58		5,2
	T_2	489	0,45	1,90	69,00	0,51		26,3
	T_3	611	0,61	26,0	7,00	1,23		12,5
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	–	298	0,64	8,30	4,30	0,64	9,40	5,71
	T_2	506	0,59	0,16	46,80	0,59	1,54	29,5
	T_3	611	0,74	0,25	7,18	1,24	28,6	2,23
	T_4	638	0,71	1,90	76,00	1,14	218,0	7,6
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	–	298	0,50	0,39	245,0	1,20	21,0	57,5
	T_2	558	0,55	0,30	41,4	1,10	4,1	2,13
	T_3	645	0,71	1,27	9,71	0,72	38,8	165
	T_4	682	0,68	4,70	32,4	0,63	57,6	113
$Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$	–	298	0,42	0,01	228,0	0,47	0,72	230,0
	T_2	522	0,30	0,16	183,0	0,59	4,1	290
	T_3	625	0,65	0,34	23,3	0,79	7,7	450
	T_4	641	0,62	5,37	4,2	0,95	53,0	36
$Al_{87}Dy_5Ni_8$	–	298	0,43	0,20	76,4	0,85	71,4	34,2
	T_2	523	0,35	0,23	31,7	0,76	29,0	10,2
	T_3	623	0,64	0,39	54,7	0,56	15,4	270
	T_4	643	0,65	12,6	4,53	0,59	4,6	144
$Al_{87}Dy_5Fe_8$	–	298	0,28	0,06	15,7	0,67	11,5	157
	T_2	623	0,76	1,7	38,3	0,55	0,72	480
	T_3	657	1,06	4,69	25,2	1,23	22,6	280

Таблиця 4.11 - Зображення та елементний склад поверхні відпалених АМС

Зображення	$T_{відп.}$, К	Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4	Точка 5
 $Al_{87}Gd_5Ni_8$	506	Elt. Atomic % O 7.266 Al 82.729 Ni 6.134 Gd 3.871 100.000	Elt. Atomic % O 1.771 Al 87.921 Ni 6.334 Gd 3.974 100.000	Elt. Atomic % O 2.812 Al 87.112 Ni 6.223 Gd 3.853 100.000		
 $Al_{87}Gd_5Ni_8$	611	Elt. Atomic % O 1.321 Al 88.612 Ni 6.073 Gd 3.994 100.000	Elt. Atomic % O 1.121 Al 87.897 Ni 6.775 Gd 4.207 100.000	Elt. Atomic % O 0.780 Al 89.207 Ni 6.018 Gd 3.995 100.000		
 $Al_{87}Gd_5Ni_8$	638	Elt. Atomic % O 1.323 Al 88.424 Ni 6.145 Gd 4.109 100.000	Elt. Atomic % O 1.133 Al 88.982 Ni 5.603 Gd 4.282 100.000	Elt. Atomic % O 1.019 Al 89.176 Ni 5.883 Gd 3.923 100.000		
 $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	682	Elt. Atomic % O 1.310 Al 89.459 Fe 0.000 Ni 2.452 Gd 3.825 97.045	Elt. Atomic % O 0.558 Al 89.645 Fe 2.991 Ni 2.472 Gd 4.335 100.000	Elt. Atomic % O 1.108 Al 88.271 Fe 3.145 Ni 3.753 Gd 3.724 100.000		
 $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$	641	% O 0.879 Al 87.657 Ni 5.413 Y 5.025 Dy 1.026 100.000	Elt. Atomic % O 0.199 Al 88.054 Ni 5.435 Y 5.227 Dy 1.085 100.000	Elt. Atomic % O 0.099 Al 87.901 Ni 5.495 Y 5.515 Dy 0.990 100.000	Elt. Atomic % O 1.002 Al 87.142 Ni 5.599 Y 5.202 Dy 1.055 100.000	
 $Al_{87}Dy_5Ni_8$	643	Elt. Atomic % O 0.047 Al 88.992 Ni 5.457 Dy 5.504 100.000	Elt. Atomic % O 0.389 Al 89.452 Ni 5.016 Dy 5.143 100.000	Elt. Atomic % O 1.642 Al 88.099 Ni 5.103 Dy 5.157 100.000	Elt. Atomic % O 1.135 Al 88.171 Ni 5.384 Dy 5.310 100.000	Elt. Atomic % O 0.981 Al 88.498 Ni 5.315 Dy 5.206 100.000
 $Al_{87}Dy_5Fe_8$	623	Elt. Atomic % O 1.059 Al 87.522 Fe 5.859 Dy 5.560 100.000	Elt. Atomic % O 0.964 Al 87.057 Fe 6.006 Dy 5.973 100.000	Elt. Atomic % O 1.796 Al 86.435 Fe 6.107 Dy 5.662 100.000	Elt. Atomic % O 1.603 Al 86.639 Fe 6.154 Dy 5.604 100.000	
 $Al_{87}Dy_5Fe_8$	647	Elt. Atomic % O 1.032 Al 87.087 Fe 5.886 Dy 5.996 100.000	Elt. Atomic % O 1.369 Al 87.299 Fe 6.044 Dy 5.288 100.000	Elt. Atomic % O 0.646 Al 88.076 Fe 6.000 Dy 5.279 100.000	Elt. Atomic % O 0.955 Al 86.888 Fe 5.798 Dy 6.360 100.000	

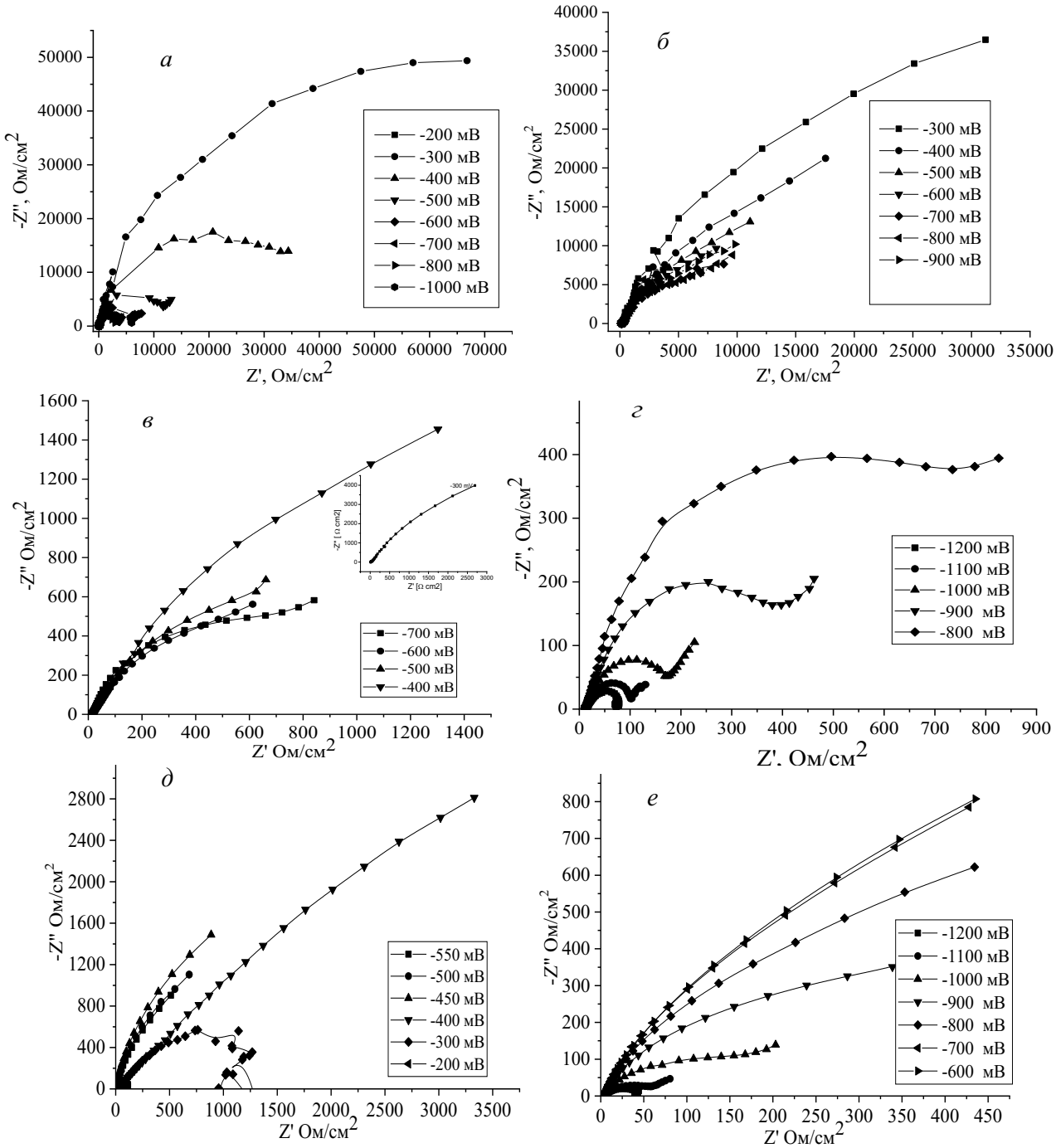


Рисунок 4.26 - Криві Найквіста, отримані в 0,3 % розчинах NaCl для АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ (*а*) та $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$ (*б*), $Al_{87}Gd_5Ni_8$ (*в, г*) $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ (*д, е*) під час їх поляризації в потенціостатичному режимі (значення потенціалів відносно НКЕ наведено на рисунках)

в агресивних середовищах, на поверхні АМС утворюються нещільні, поруваті, багатошарові оксидні шари. Відповідно формуються міжфазові межі АМС | щільний тонкий оксидний шар | поруватий оксидний шар | розчин. Аналіз отриманих електрохімічних імпедансних спектрів (рис. 4.26) свідчить, що утворені

на АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ (рис. 4.26, *а*) та $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$ (рис. 4.26, *б*) є найщільнішими оксидними шарами. При цьому максимальні значення опору перенесення заряду спостерігаються при накладанні на ці АМС – електроди, подібно як і на $Al_{87}Gd_5Ni_8$ (рис. 4.26, *в, г*), потенціалу –300 мВ. За нижчих потенціалів захисні характеристики оксидних шарів швидко погіршуються. Проте слід зауважити, що навіть часткове (1 ат.%) заміщення Y на Dy суттєво підвищує захисну здатність поверхневих шарів, утворених при поляризації АМС-електродів за потенціалів від –(900÷500) мВ, свідченням чого є суттєво більше як на порядок вище значення опору перенесення заряду через межі поділу фаз АМС | оксидний шар | розчин порівняно з іншими АМС.

Як розглянуто в Розділі 3, відпал призводить до структурування АМС, яке відбувається внаслідок полегшеної дифузії атомів в аморфній матриці. Під-час відпалу має місце активна дифузія атомів кисню в об'єм сплаву з оточуючого середовища, що призводить до зміни природи захисних шарів і, як результат, їх тривкості. Так, наприклад, для відпаленого зразка АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ за температури 527 К (рис. 4.27, *а*) найстійкіша оксидна плівка в 0,3 % водному розчині NaCl формується при потенціалі –300 мВ, подібно, як і для вихідного зразка (рис. 4.26, *а*). Однак, за вищої температури відпалу (рис. 4.28, *б*) найбіль-

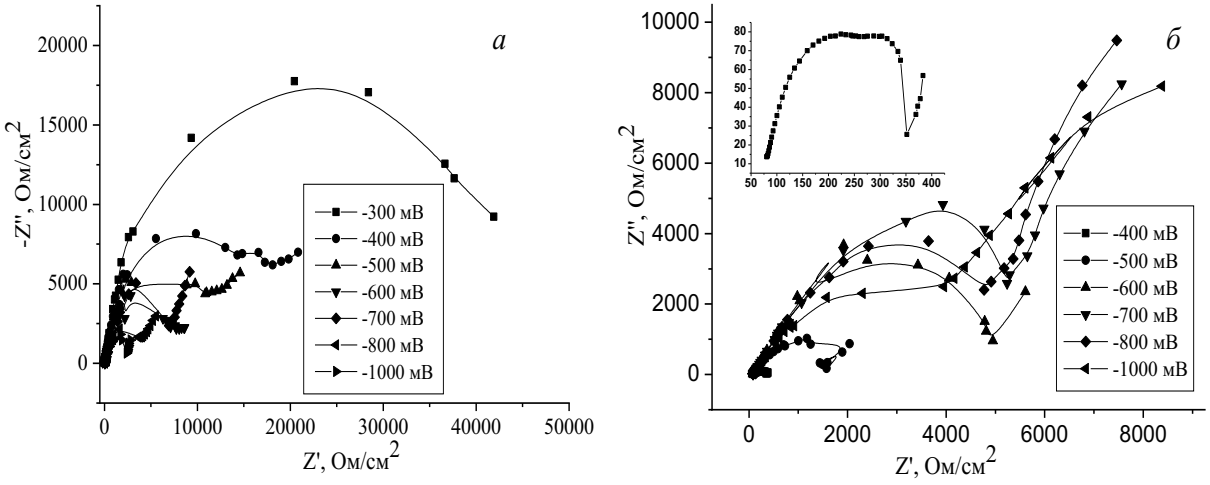


Рисунок 4.27 - Криві Найквіста, отримані в 0,3 % розчинах NaCl для АМС попередньо відпаленого при 527 (*а*) та 634 К (*б*) $Al_{87}Y_5Ni_8$ під час їх поляризації в потенціостатичному режимі (значення потенціалів відносно НКЕ наведено на рисунках)

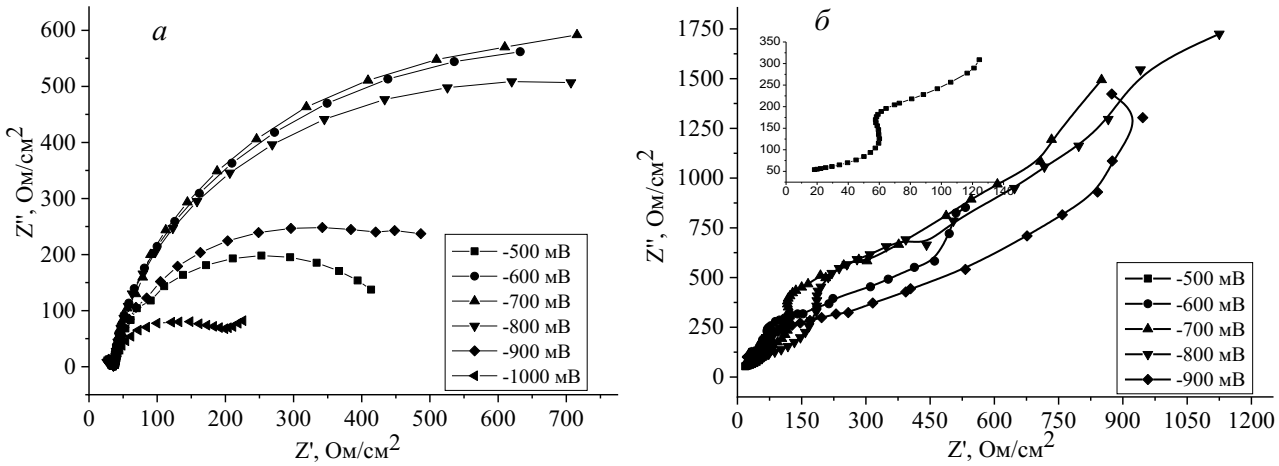


Рисунок 4.28 - Криві Найквіста, отримані в 0,3 % розчинах NaCl для АМС попередньо відпаленого при 511 (*а*) та 611 К (*б*) $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$ під час їх поляризації в потенціостатичному режимі (значення потенціалів поляризації відносно НКЕ наведено на рисунках)

ший опір перенесення заряду характерний для плівки, що сформувалася за потенціалу –700 мВ. Для сплаву $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$, відпаленого як при температурі 511 так і при 611 К, утворення найстійкіших оксидних плівок зафіксовано при накладанні потенціалу –700 та –800 мВ, відповідно.

На основі аналізу отриманих результатів (рис. 4.25–4.28) побудовано залежності зміни $1/C^2 = f(E)$ для досліджуваних АМС. Їх аналіз показав, що зокрема для АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ у 0,1 М розчині NaCl спостерігається утворення пасивних шарів з провідністю *p*-типу (рис. 4.29, *а*). Часткове (1 ат.%) заміщення Y диспрозієм (сплав $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$) призводить до збільшення значень C^{-2} на порядок в інтервалі потенціалів від –(900÷600) мВ (рис. 4.29, *б*), тобто потенціали існування поверхневого напівпровідникового оксидного шару зсуваються в анодний бік. Такі результати вказують на те, що сформовані щільні оксидні шари є збіднені електронами, проте їх повільне перенесення можливе у нещільній частині оксидного шару. Тип провідності при цьому залишається дірковою, на що вказує нахил вправо отриманих залежностей $1/C^2 = f(E)$ (рис. 4.29).

За рівнянням Мотт-Шотки розраховано кількість носіїв заряду та значення потенціалу плоскої зони. Аналіз результатів розрахунків, представлених у табл. 4.12, свідчить, що зі зменшенням частоти, накладеної на АМС-електрод

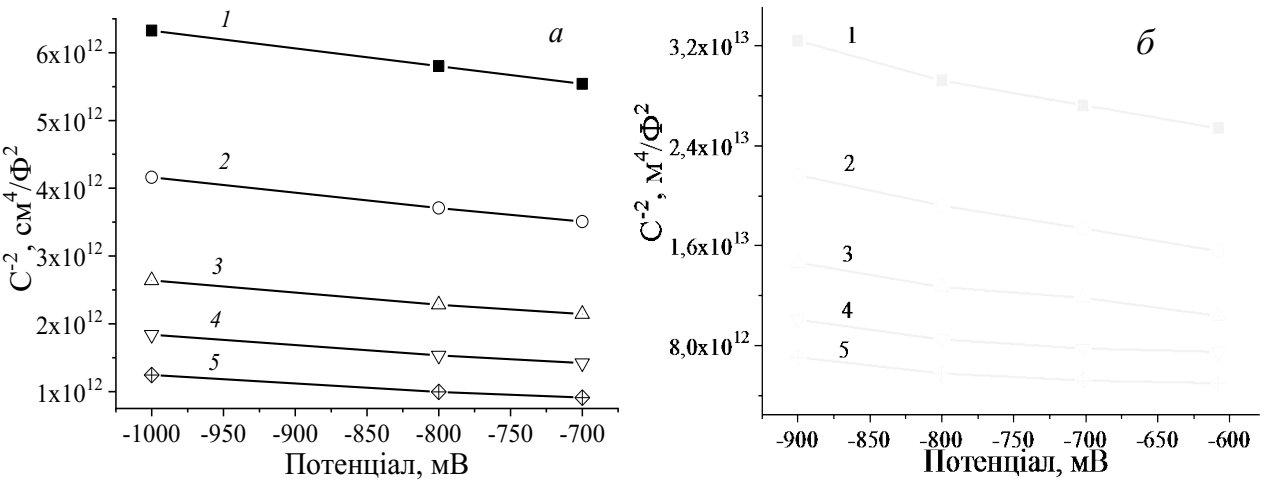


Рисунок 4.29 - Залежності Мотт - Шотки для вихідних АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ (*а*) та $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$ (*б*) в 0,3 % водному розчині NaCl, отримані для частот, кГц: *1* – 7,9; *2* – 6,2; *3* – 4,9; *4* – 3,9; *5* – 3,1.

підчас ЕІС-дослідження, кількість дірок зростає на порядок. В свою чергу, значення потенціалів плоскої зони, які є значно більшими (–1120 мВ) за потенціали прикладені до електроду, вказують на те, що в області нещільного оксидного шару акумулюється більша кількість позитивно заряджених дірок. Це призводить до прискорення дифузії негативно заряджених іонів з розчину, насамперед Cl^-, до межі поруватий оксид | водний розчин NaCl і, як результат, збільшення їх корозії.

У випадку напівпровідного шару *p*-типу кількість носіїв заряду (дірок) може слугувати критерієм його щільності, оскільки кожна дірка це є фактично іон металу, який контактує з корозійним середовищем. Виходячи з цього можна зробити висновок, що найщільніший оксидний шар *p*-типу утворюється на поверхні АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$, а найбільш дефектний – при введенні у сплав Gd як легуючого елемента (табл. 4.12). Більше того при заміні 4 ат. % Ni на Fe (сплав $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$) відбувається зміна типу провідності оксидного шару – він стає *n*-типу. Такий тип провідності забезпечують іони O_2^- кристалічної ґратки оксиду, а отже саме такий вихідний Al-АМС покритий найщільнішим захисним покриттям.

З’ясовано, що відпал може призвести до зміни типу провідності оксидних шарів на поверхні досліджуваних АМС. Зокрема у випадку АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$

(рис. 4.30) в результаті відпалу за температур як 527 так і 684 К, формується оксидний шар *n*-типу. При цьому кількість носіїв негативного заряду зменшується на порядок при збільшенні температури термообробки (табл. 4.12). Подібний ефект спостерігається також для АМС $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$ (див. табл. 4.12). Проте оксидний шар *n*-типу, який утворюється під час відпалу є не настільки щільний, оскільки кількість носіїв негативного заряду є меншою на 7 порядків порівняно з $Al_{87}Y_5Ni_8$.

Таблиця 4.12 - Кількість носіїв заряду та значення потенціалу плоскої зони, розраховані на основі залежностей Мотт-Шотки для вихідних та відпалених АМС

АМС	*T* відпалу, К	$E_{пз}$, В	Кількість носіїв заряду /см^3
$Al_{87}Y_5Ni_8$	–	–1,12	+3,79 10^{18}
	527		–4,2 10^{19}
	634		–5,2 10^{18}
$Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$	–	–1,11	+4,3 10^{18}
	511		–5,0 10^{19}
	611		+6,0 10^{18}
$Al_{87}Dy_5Ni_8$	–	–1,12	+4.2 10^{10}
	467		–2.7 10^{11}
	612		–3.4 10^{11}
$Al_{87}Gd_5Ni_8$	–	+0,55	+1,61 10^8
	520*	+1,09	+1,3 10^{12}
	520**	–0,29	–2,7 10^{12}
	614	+1,25	+4,6 10^{12}
	643	+1,36	+1,1 10^{13}
$Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$	–	+0,79	–7,4 10^9
	546	+0,13	–3,7 10^{11}
	643	–1,22	+3,3 10^{12}
		–0,72	+5,7 10^{11}
	678	–1,96	+3,1 10^{13}

Примітки: * в інтервалі потенціалів –(1000÷700) мВ;
** в інтервалі потенціалів –(600÷300) мВ.

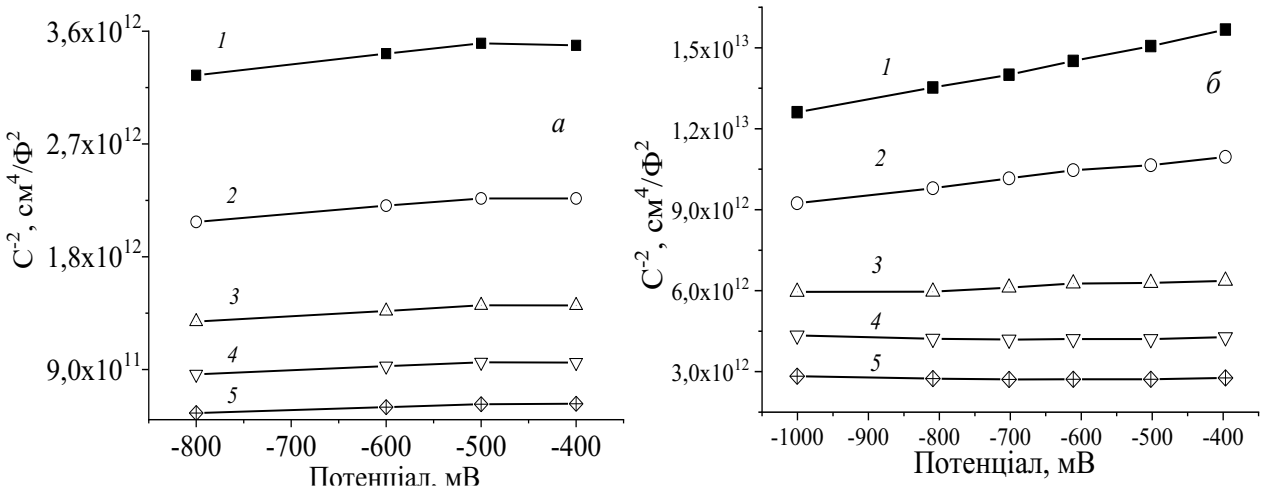


Рисунок 4.30 - Залежності Мотт-Шотки попередньо відпаленого при 527 (*а*) і 634 К (*б*) для АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$ в 0,3 % водному розчині NaCl отримані для різних частот, кГц: *1* – 7,9; *2* – 6,2; *3* – 4,9; *4* – 3,9; *5* – 3,1.

Заміна лише 1 ат. % Y на Dy змінює характер провідності оксидних шарів внаслідок відпалу вже при температурі 511 К, яка відповідає нанокристалізації сплаву $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$. Також зазначимо, що діапазон існування *n*-провідності у цьому сплаві розширений на 200 мВ і лежить в діапазоні –(1000÷500) мВ (рис. 4.31, *а*). Проте відпал даного АМС при вищій температурі ніж температура нанокристалізації, а саме 611 К, призводить до утворення поверхневих захисних шарів з *p*-провідністю, що свідчить про їх розрихлення в ході відпалу за вищої

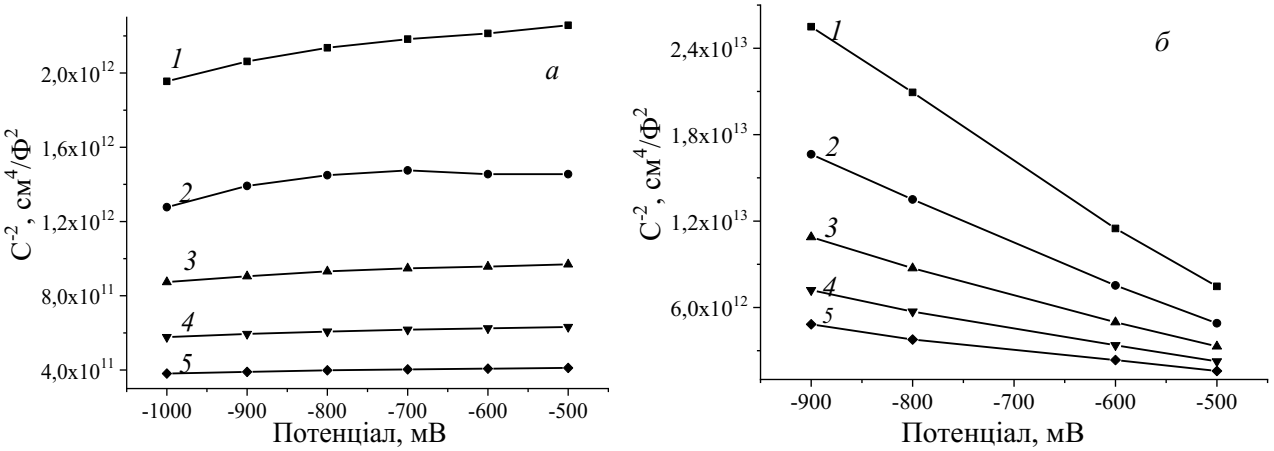


Рисунок 4.31 - Залежності Мотт-Шотки для попередньо відпаленого при 511 (*а*) і 611 К (*б*) АМС $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$ в 0,3 % водному розчині NaCl, отримані при частотах, кГц: *1* – 7,9; *2* – 6,2; *3* – 4,9; *4* – 3,9; *5* – 3,1.

температури. Загалом для Al-АМС легованих Y чи Dy залежності Мотт-Шотки мають лінійний характер, густина носіїв заряду знаходиться головно в межах $10^{18}\div10^{19}$ зарядів/см^3. При цьому значення потенціалу плоскої зони становить величину –(1,11÷1,12) В, яке, що головне, не залежить від відпалу зразків (табл. 4.12).

Зовсім інша ситуація спостерігається для зразків легованих Gd, а саме $Al_{87}Gd_5Ni_8$ та $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$. Як ілюструють рис. 4.32 та 4.33 залежності Мотт-Шотки відхиляються від лінійності. При цьому найбільш цікаві та незвичні результати було отримано для АМС $Al_{87}Gd_5Ni_8$ (рис. 4.32, *б*), відпаленого за T = 520 К. Якщо в інтервалі потенціалів –(1000÷600) мВ на поверхні АМС-електрода формується оксидний шар *n*-типу, то при зсуві потенціалу в ділянку –(600

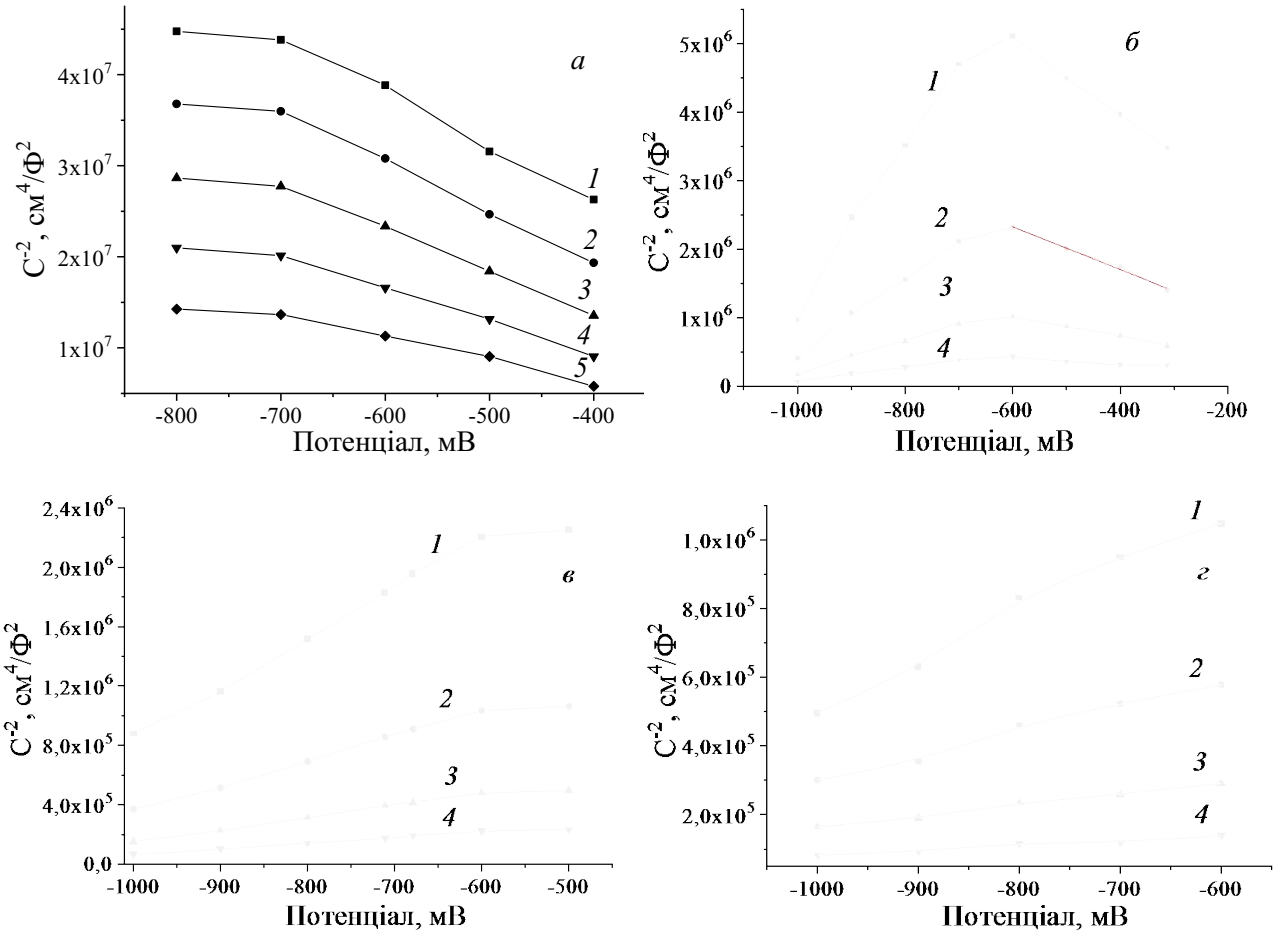


Рисунок 4.32 - Залежності Мотт-Шотки для вихідного (*а*) та відпаленого при 520 (*б*), 614 (*в*) та 643 (*г*) АМС $Al_{87}Gd_5Ni_8$ в 0,3 % водному розчині NaCl, отримані при частотах, кГц: *1* – 7,9; *2* – 6,2; *3* – 4,9; *4* – 3,9; *5* – 3,1.

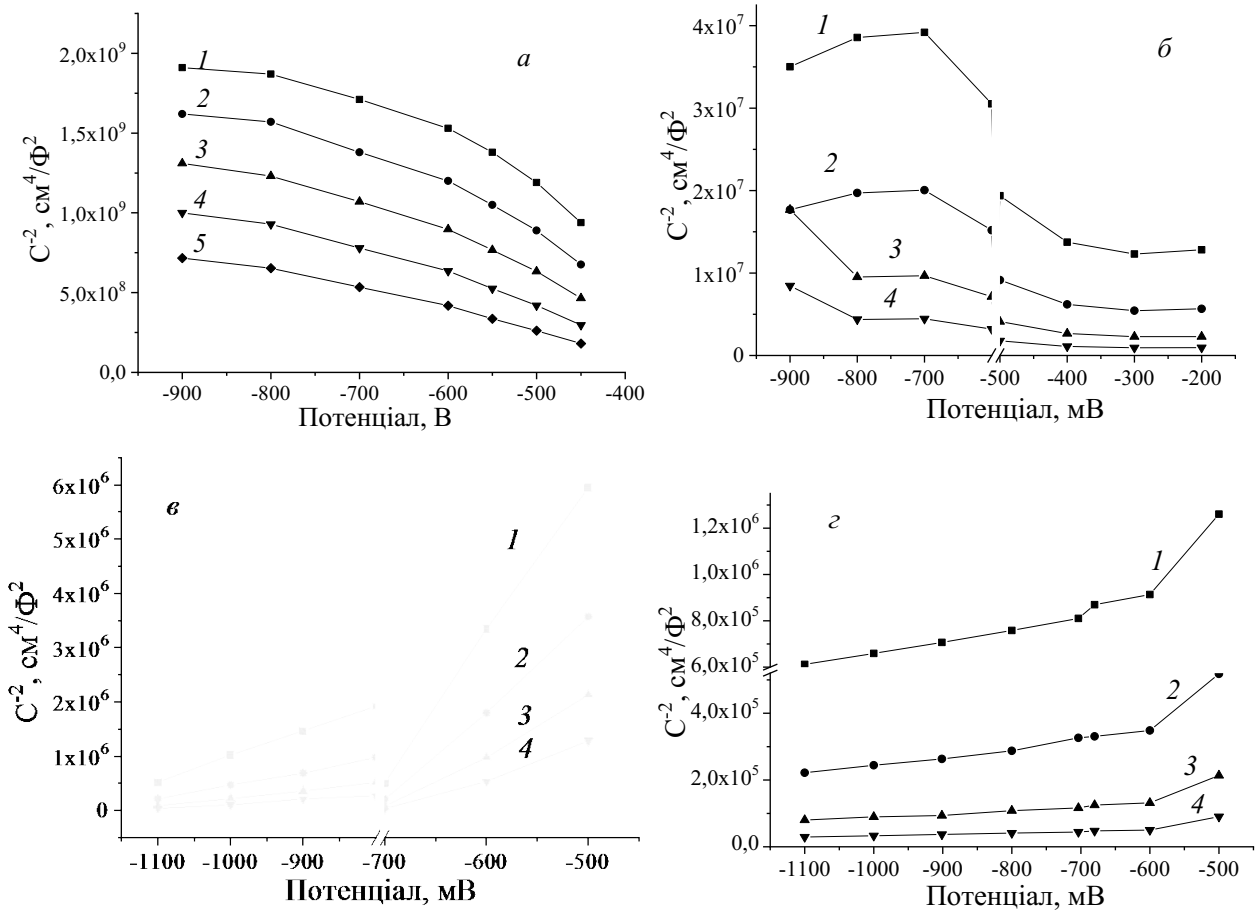


Рисунок 4.33 - Залежності Мотт-Шотки для вихідного (*а*) та відпаленого при 546 (*б*), 643 (*в*) та 678 (*г*) АМС $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$ в 0,3 % водному розчині NaCl, отримані при частотах, кГц: *1* – 7,9; *2* – 6,2; *3* – 4,9; *4* – 3,9; *5* – 3,1.

÷300) мВ незалежно від прикладеної частоти оксид є *p*-типу. Можна припустити, що потенціалу -600 мВ відповідає точка нульового заряду для даної поверхні. Як наслідок навіть незначне зміщення потенціалу приводитиме до зміни заряду даної поверхні і природи іонів, які адсорбуватимуться з розчину (Na^+ – на від'ємно та Cl^- – на додатньо зарядженій поверхні, відповідно). Очевидно, що в такому випадку процеси електросорбції призводять до відхилення від лінійності залежностей Мотт-Шотки, а тим більше що густина носіїв заряду на електродах легованих Gd є на 6–10 порядків меншою порівняно з іншими дослідженими АМС.

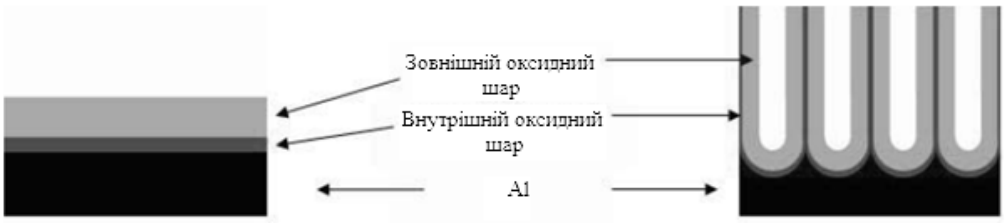
4.5. Електрохімічні властивості АМС системи Al-Ni-РЗМ у лужних розчинах [409, 410]

Хімічні властивості, зокрема корозійна тривкість, визначається переважно хімічним складом матеріалу, тобто металевої і металоїдної частини аморфного сплаву. АМС на основі алюмінію належать до самозахищених сплавів, тобто можуть пасивуватися як в атмосферних умовах, так і в агресивних середовищах [321–329]. Пасивація металів відбувається, головно, внаслідок активного розчинення металу в початковий період контакту з агресивним середовищем з формуванням пасивуючої плівки шляхом осадження або анодного відкладення продукту реакції. Корозійна тривкість АМС є наслідком високої швидкості утворення такої плівки, а також її однорідності. Гомогенна структура аморфних сплавів сприяє формуванню суцільної захисної плівки, що, очевидно, й зумовлює високу корозійну тривкість. Самочинно утворений на поверхні алюмінію за стандартних умов щільний оксидний шар має невелику товщину (порядку 5–20 нм). Альтернативним методом отримання оксидної плівки є електрохімічне окиснення (анодування) алюмінію у водних розчинах електролітів. При цьому вдається отримати значно товстіший шар Al_2O_3, формування якого відбувається відповідно до рівняння:

$$2Al\ (тв.) + (n+3)H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot n(H_2O) + 6H^+ + 6\bar{e},\ де\ n = 0–3.$$

Швидкість даного процесу залежить від потенціалу електрода, температури і pH середовища, яке визначається природою електроліту.

Внаслідок великої різноманітності поліморфних і гідратованих форм анодний оксид алюмінію Al_2O_3 має змінний склад. Захисний анодний шар на поверхні Al є Х-променево аморфною твердою речовиною, що складається з гідратованого оксиду алюмінію $Al_2O_3 \cdot (H_2O)_n$ (n = 0–3), який адсорбує аніони і катіони використаного електроліту. Залежно від умов синтезу, можуть утворюватися два типи анодних плівок. Бар'єрний тип плівок (рис. 4.35, *а*) може бути отриманий у розчинах борної кислоти за 5<pH<7. Плівки пористого типу (рис. 4.35, *б*) утворюються в більш кислих електролітах, зокрема в розчинах сульфат-



а *б*

Рисунок 4.35 - Схематичне зображення типів оксидних плівок на поверхні алюмінію: бар'єрна (*а*); пориста (*б*) [330]

ної, фосфорної і щавлевої кислоти [330, 331]. Обидва типи оксидних плівок алюмінію складаються з двох частин: внутрішній шар є чистим оксидом алюмінію, тоді як зовнішній – містить домішки різних іонів (рис. 4.35).

Згідно з результатами електронної мікроскопії, синтезовані пористі плівки Al_2O_3 володіють упорядкованою структурою з перпендикулярним розташуванням пор відносно поверхні зразка (рис. 4.36). Структура анодних плівок складається з доменів (областей зі строго гексагональним розміщенням каналів) розміром 2–8 мкм, розорієнтованих один щодо одного. Математична обробка отриманих СЕМ-зображень свідчить, що середнє значення діаметра пор D_p становить 40 нм при середній відстані між ними D_{int} = 104 нм.

Властивості аморфних АМС визначає природа основного металу, а також використана композиція легуючих додатків [321–329]. Al-АМС є корозійно-

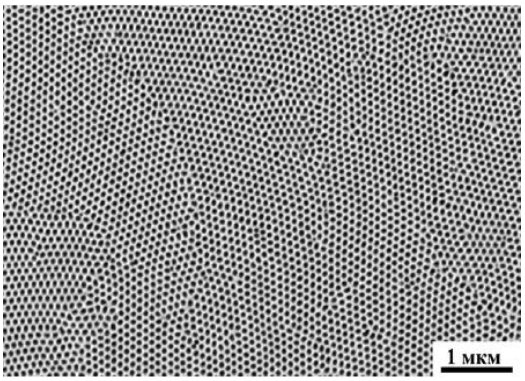


Рисунок 4.36 – СЕМ-зображення нижньої сторони плівки пористого оксиду алюмінію, отриманого методом двостадійного окиснення в 0,3 М розчині щавлевої кислоти за напруги 40 В, після видалення бар'єрного шару [330]

стійкими у середовищах, pH яких близькі до нейтрального, однак розчиняються у сильнолужних та кислих водних розчинах з виділенням водню [332–334]:

$$2Al + 6H_2O + 6OH^- = 3H_2 + 2[Al(OH)_6]^{3-};$$

$$2Al + 6H_3O^+ + 6H_2O = 3H_2 + 2[Al(OH_2)_6]^{3+}.$$

Проте АМС на основі алюмінію, леговані перехідними та рідкісноземельними металами, зберігають високу опірність до корозії. Важливу роль в анти корозійному захисті сплавів на основі алюмінію відіграють гідроксиди РЗМ, які є малорозчинні у воді і проявляють добру адгезію до поверхні АМС, утворюючи захисні антикорозійні плівки [324, 326]. Тому нами досліджено електрохімічні характеристики Al-АМС насамперед у лужних розчинах.

4.5.1. Вплив природи РЗМ на корозійну тривкість АМС-електродів системи Al–Ni–РЗМ в лужних розчинах [405, 410]

Результати потенціометричних досліджень АМС $Al_{87}Ni_8РЗМ_5$ у лужних розчинах КОН концентрацією 0,5-5 моль/л наведено на рис. 4.37 та у табл. 4.13. Початкове значення потенціалів АМС-електродів зсувається в катодний бік зі збільшенням концентрації КОН. Однак після 400 с контакту з агресивним середовищем потенціали усіх АМС-електродів, незалежно від складу та pH середовища, досягають практично ідентичного значення, а саме –(0,75 ÷ 0,79) В. Отже, введення Ni та РЗМ у склад Al-АМС стабілізує їх корозійну тривкість у

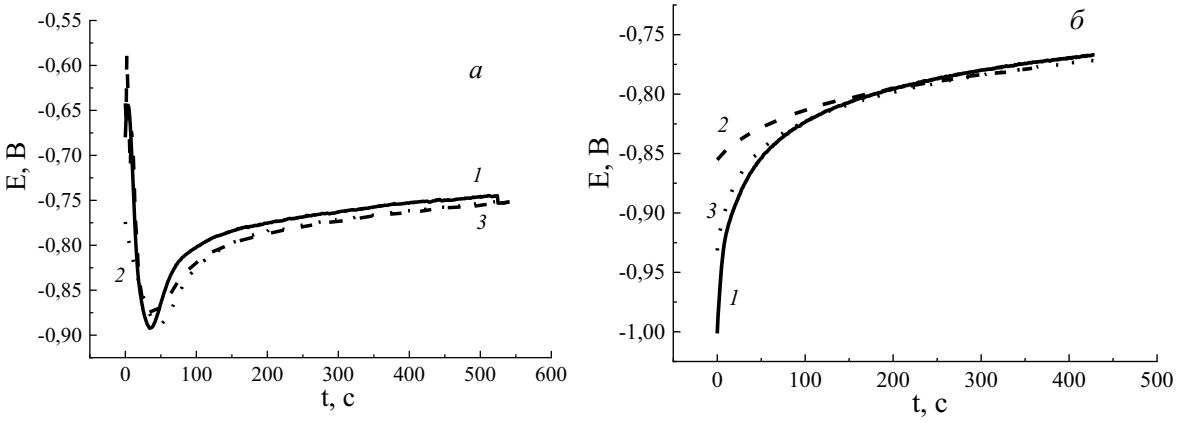


Рисунок 4.37 – Кінетика зміни потенціалу АМС-електродів *1* – $Al_{87}Ni_8Y_5$; *2* – $Al_{87}Ni_8Dy_5$; *3* – $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$ у водних розчинах КОН, М: 0,5 (*а*); 1,0 (*б*)

Таблиця 4.13 - Результати потенціометричного дослідження Al-АМС у водних розчинах КОН різної концентрації: E_0 та E_{400} – значення потенціалу у початковий момент контакту електрода з розчином та через 400 с, відповідно; E_{min} – значення потенціалу після розчинення самочинно утворених оксидів на вихідних зразках.

$C_{КОН}$, М	$Al_{87}Ni_8Y_5$			$Al_{87}Ni_8Dy_5$			$Al_{87}Ni_8Gd_5$			$Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$		
	$-E_0$, В	$-E_{400}$, В	$-E_{min}$, В	$-E_0$, В	$-E_{400}$, В	$-E_{min}$, В	$-E_0$, В	$-E_{400}$, В	$-E_{min}$, В	$-E_0$, В	$-E_{400}$, В	$-E_{min}$, В
0,5	0,68	0,75	–	0,77	0,76	–	0,79	0,76	–	0,85	0,75	–
1,0	0,94	0,76	–	0,87	0,77	0,94	0,87	0,77	0,94	0,88	0,78	0,89
1,5	0,97	0,77	–	0,99	0,78	–	0,99	0,78	–	0,94	0,78	0,93
2,0	0,87	0,76	–	0,87	0,77	–	0,87	0,77	–	0,94	0,78	0,97
3,0	0,91	0,76	–	0,97	0,77	–	0,97	0,77	–	0,96	0,78	0,96
4,0	0,95	0,78	0,96	0,95	0,79	0,98	0,95	0,79	0,98	0,95	0,79	0,99
5,0	1,01	0,77	–	0,93	0,77	–	0,93	0,77	–	0,91	0,78	0,97

сильнолужних середовищах. При цьому природа РЗМ практично не впливає на значення стаціонарного потенціалу електродів.

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено електрохімічні властивості АМС-електродів за їх поляризації в інтервалі потенціалів (– 1,7)÷ (+1,0) В у водних розчинах КОН. Результати, наведені на рис. 4.38 та 4.39, свідчать, що аморфні металеві сплави на основі алюмінію, леговані Ni та РЗМ, є частково стійкими до корозії у лужних середовищах. Найактивнішим є базовий АМС з додатками Y, а саме $Al_{87}Ni_8Y_5$ (рис. 4.37, *а* та 4.38, *а*). Заміна Y на Dy/Gd або ж сумісна присутність Y та Dy/Gd підвищує корозійну стійкість Al-АМС. Зокрема, якщо під час першого циклу поляризації $Al_{87}Ni_8Y_5$-електрода збільшення концентрації КОН від 0,5 до 1,0 М збільшує величину струмів його корозії практично в 4 рази (рис. 4.40, *а*, крива *1*), то для сплавів легованих Dy подібне зростання спостерігається лише за С(КОН)>2 моль/л (рис. 4.41, *а*, криві *2* та *3*). Водночас сплави леговані Gd навіть у 4 М розчині КОН залишаються практично корозійностійкими (рис. 4.40, *а*, криві *2* та *3*).

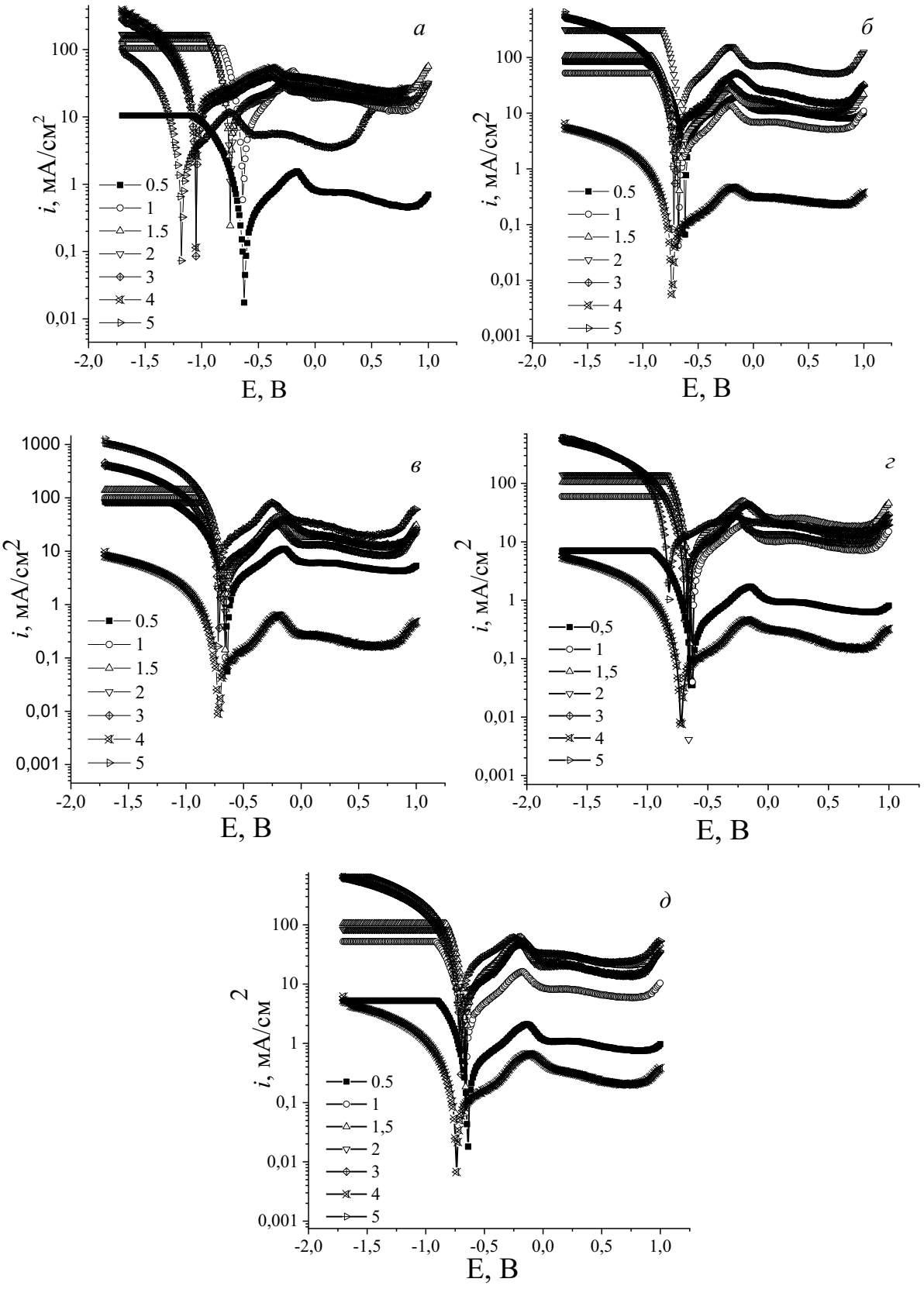


Рисунок 4.38 – Поляризаційні криві (перший цикл сканування потенціалу, s_E = 50 мВ/с) сплавів $Al_{87}Ni_8Y_5$ (*а*), $Al_{87}Ni_8Dy_5$ (*б*), $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$ (*в*), $Al_{87}Ni_8Gd_5$ (*г*), $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$ (*д*) у водних розчинах КОН концентрацією, М: *1* – 0,5; *2* – 1,0; *3* – 1,5; *4* – 2,0; *5* – 3,0; *6* – 4,0; *7* – 5,0.

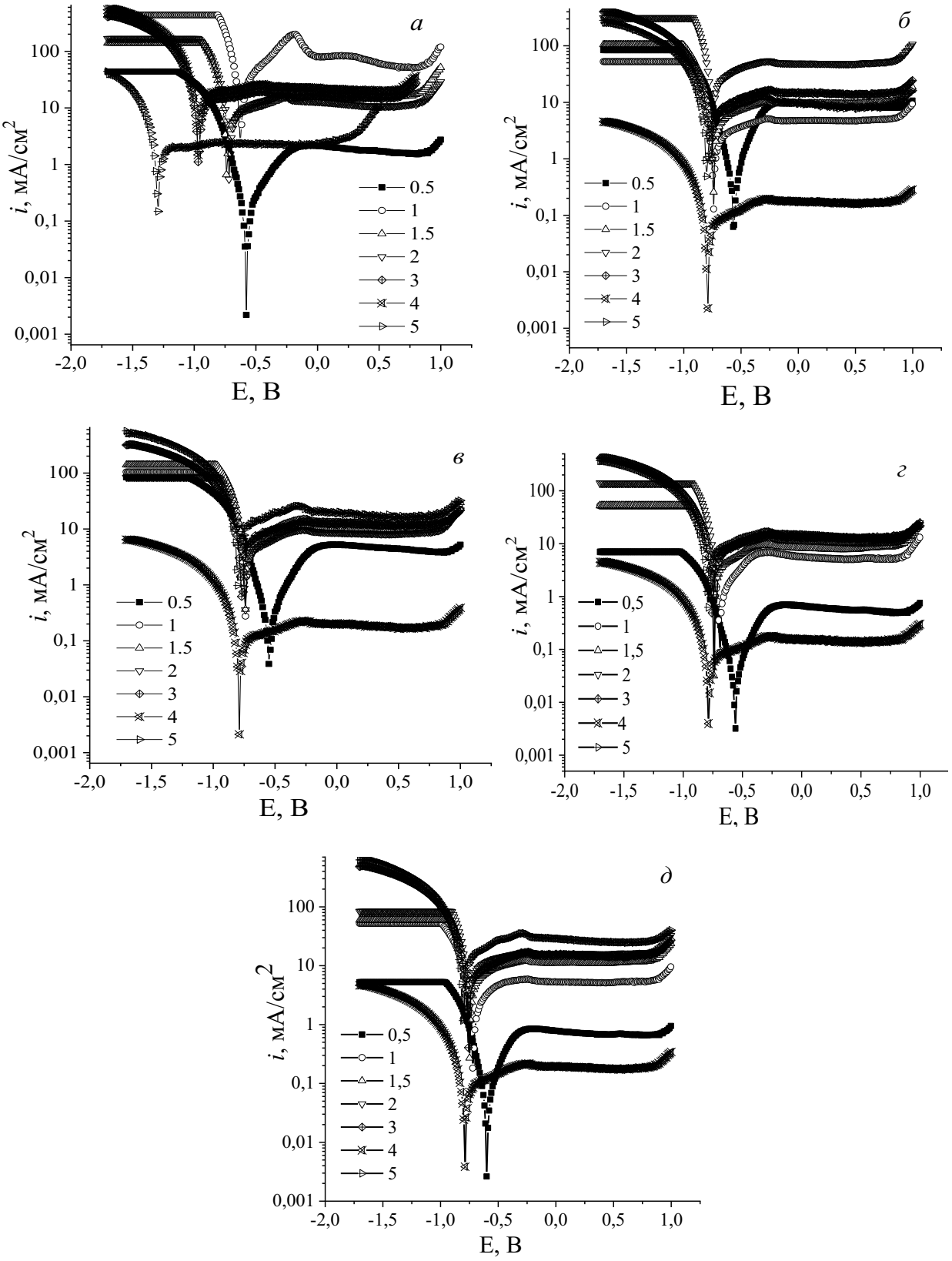


Рисунок 4.39 – Поляризаційні криві (десятий цикл, сканування потенціалу, s_E = 50 мВ/с) сплавів $Al_{87}Ni_8Y_5$ (*а*), $Al_{87}Ni_8Dy_5$ (*б*), $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$ (*в*), $Al_{87}Ni_8Gd_5$ (*г*), $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$ (*д*) у водних розчинах КОН концентрацією, М: *1* – 0,5; *2* – 1,0; *3* – 1,5; *4* – 2,0; *5* – 3,0; *6* – 4,0; *7* – 5,0.

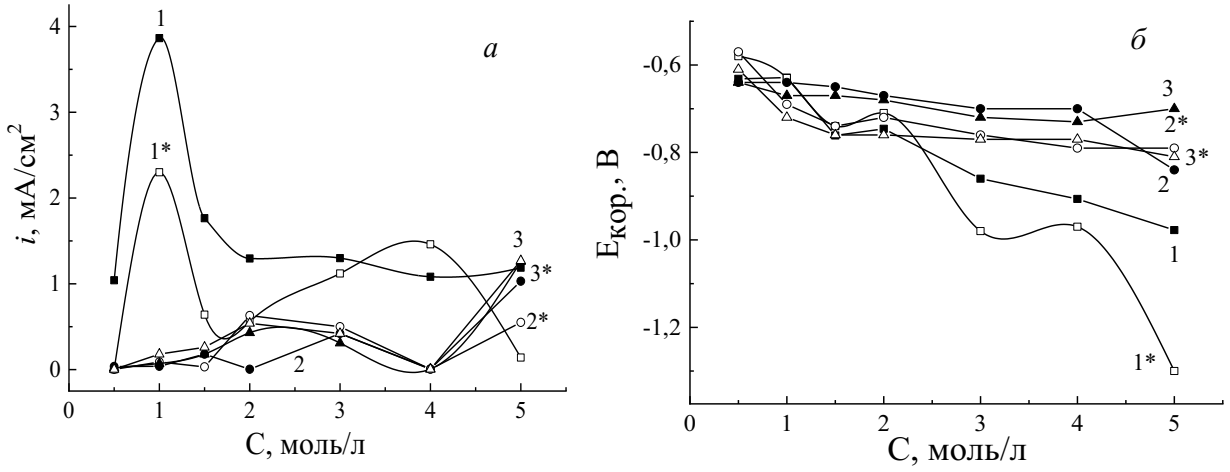


Рисунок 4.40 - Залежність густини струму (*а*) та потенціалу (*б*) корозії сплавів $Al_{87}Ni_8Y_5$ (*1*, *1**); $Al_{87}Ni_8Gd_5$ (*2*, *2**); $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$ (*3*, *3**) від концентрації водних розчинів КОН під час першого (*1*, *2*, *3*) та десятого (1*, 2*, 3*) циклів сканування потенціалу (s_E = 50 мВ/с).

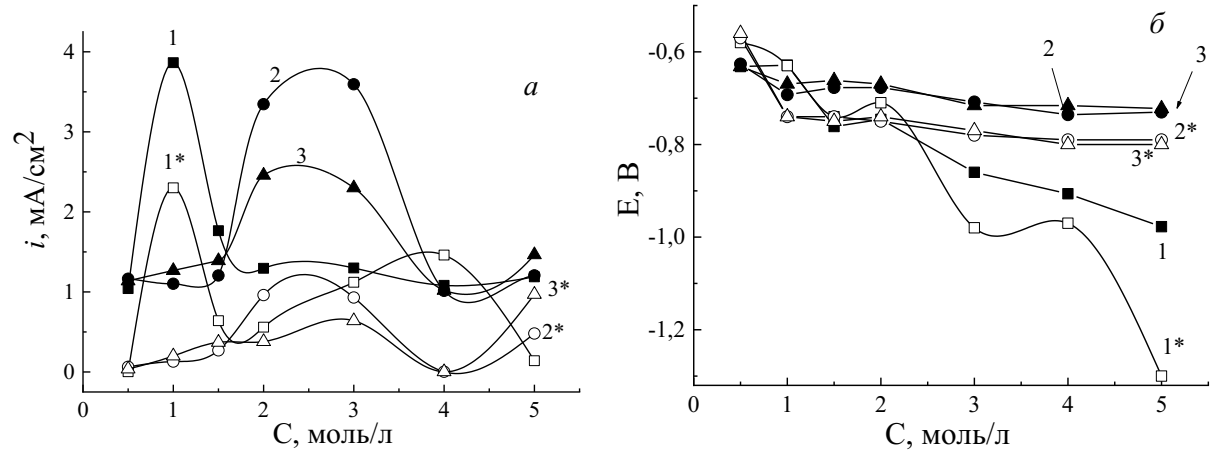


Рисунок 4.41 - Залежність густини струму (*а*) та потенціалу (*б*) корозії сплавів $Al_{87}Ni_8Y_5$ (*1*, *1**); $Al_{87}Ni_8Dy_5$ (*2*, *2**); $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$ (*3*, *3**) від концентрації водних розчинів КОН під час першого (*1*, *2*, *3*) та десятого (1*, 2*, 3*) циклів сканування потенціалу (s_E = 50 мВ/с).

Після 10-го циклу сканування потенціалу (рис. 4.40, *а* та рис. 4.41 *а*, криві *1**, *2** та *3**) для всіх досліджених сплавів (окрім базового $Al_{87}Ni_8Y_5$) мінімальні значення струмів корозії простежуються у 4 М розчині КОН, коли, очевидно, має місце утворення найбільш щільного захисного оксидного покриття. При цьому потрібно звернути увагу на складний характер отриманих залежностей $i = f(C_{KOH})$ (рис. 4.40 та рис. 4.41), що може свідчити про зміну хімічного складу

або ж морфології оксо-гідроксидних шарів залежно від концентрації лугу та природи легуючої добавки. Подібні висновки можна зробити й на основі отриманих залежностей потенціалу корозії від С(КОН). Як ілюструють рис. 4.40, *б* та рис. 4.41, *б*, у 0,5 М водному розчині $E_{кор.}$ усіх досліджених Al-АМС є приблизно однакові (як під час 1-го так і 10-го циклів сканування потенціалу) і становлять величину порядку -0,6 ± 0,05 В, тоді як зі зростанням С(КОН) їх потенціали корозії зсуваються в катодну область. Проте, якщо для АМС легованих Gd чи Dy цей зсув становить ≈0,2 В, то для базового $Al_{87}Ni_8Y_5$ дана величина зростає до 0,3 та 0,65 В для 1-го та 10-го циклів сканування потенціалу, відповідно (рис. 4.40 та рис. 4.41, криві 1 та 1*).

Відомо, що на поверхні АМС утворюються оксидно-гідроксидні структури полімерної будови, які мають шарувату кристалічну ґратку [329–332]. Ці поверхневі шари виконують подвійну функцію: з одного боку, вони захищають АМС від корозії в анодній області потенціалів, з іншого – на поверхневих шарах під час катодної поляризації електродів відбувається електрокаталітичне виділення водню. Порівняння результатів циклічної вольтамперометрії (рис. 4.38 та рис. 4.39) з діаграмою Пурбе алюмінію [298] показало, що за потенціалів від −1,06 до +0,25 В у сильнолужних середовищах утворюються гідроксоалюмінати калію, які за подальшої розгортки потенціалу формують пасивуючі шари $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. З огляду на це можна припустити, що циклування АМС-електродів приводить до зменшення товщини таких шарів або ж до зростання їх пористості, що прослідковується на зменшенні потенціалів їх корозії (рис. 4.40 та 4.41, криві *1*–3**).

Отож, з'ясовано, що присутність ітрію, гадолінію або диспрозію в Al-АМС приводить до швидкого окиснення поверхні з утворенням стійких в часі оксидно-гідроксидних шарів, що відображається на значеннях потенціалів та струмів корозії. Завдяки низькому значенню ДР гідроксидів РЗМ [411] та їх нерозчинності у водних розчинах лугів досліджені АМС на основі алюмінію володіють високою корозійною стійкістю в сильнолужних середовищах аж до С(КОН) = 4 М включно.

4.5.2. Вплив природи РЗМ на електрокаталітичну активність АМС-електродів системи Al–Ni–РЗМ у реакціях виділення водню [405, 412]

Як свідчать результати циклічної вольтамперометрії (рис. 4.38 та 4.39), за потенціалів < -(0,5–0,7) В на Al-АМС у лужних розчинах має місце інтенсивне виділення водню. При цьому заслуговує уваги той факт, що для всіх досліджуваних АМС спостерігається вихід вольтамперограм на плато, коли густина струму поляризації стає незалежною від величини прикладеного потенціалу. Такий вигляд ЦВА зафіксовано головно для 0,5–2,0 М розчинів КОН. Струм насичення досягається при значеннях потенціалу електрода –(0,7÷0,8) В, що вказує на перехід реакції електровиділення водню з кінетичної у дифузійно-контрольовану область протікання процесу та свідчить про електрокаталітичні властивості легованих РЗМ та ПМ Al-АМС щодо даного процесу.

У випадку вихідних сплавів (рис. 4.38) максимальною електрохімічною активністю володіє сплав $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$, для якого зафіксовано максимальну швидкість процесу, а саме i~1000 мА/см^2 у 5 М водному розчині КОН (рис. 4.38, *в*). Найменш каталітично активним є базовий сплав $Al_{87}Ni_8Y_5$ (рис. 4.38, *а*), для нього при С(КОН)=4 М густина струму поляризації досягнула значення ≈300 мА/см^2, тоді як для решти досліджених АМС ~600 мА/см^2 (рис. 4.38, *б, г, д*) у 3 або ж 5 М розчинах КОН. Вигляд катодних ділянок ЦВА після 10 циклів сканування потенціалу (рис. 4.39) практично не змінюється, проте густини струмів поляризації дещо зменшуються в результаті утворення товстішого шару поверхневих оксидів (насамперед гідратованих оксидів РЗЕ) до величини ~300–400 мА/см^2. При цьому максимальну густину струму (~500 мА/см^2) зафіксовано для сплаву $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$ (рис. 4.39, *д*), на поверхні якого, очевидно, щільність утворених захисних покриттів є найменшою.

Окремої уваги заслуговує той факт, що для усіх сплавів, окрім базового $Al_{87}Ni_8Y_5$, мінімальним густинам струму виділення водню відповідає С(КОН) = 4 М. Водночас, саме за такої концентрації КОН густина струму на електроді з базового сплаву досягає максимального значення (рис. 4.38, *а* та 4.39, *а*). Вод-

ночас слід зазначити, що поверхня усіх АМС-електродів незалежно від С(КОН) під час поляризації в анодній області покриваються сіро-коричневим шаром. Це свідчить, що на АМС-електродах поряд з виділенням водню відбувається паралельний процес відновлення Ni(II) до металевого нікелю, а саме:

$$NiO(гідрат.) + H_2O + 2e \rightarrow Ni^o + 2OH^-.$$

Проте, аналіз діаграм Пурбе для Ni [298] показав, що у 4 М розчині КОН Ni(II) переважно перебуває у розчинній аніонній формі $HNiO_2^-$. Це дає підстави зробити припущення, що за таких умов на поверхні електрода відновлюватиметься менша кількість Ni(II), а значить електрохімічна активність Al-АМС щодо електрохімічного виділення водню зумовлена наявністю на поверхні електрода дрібнодисперсних частинок металевого Ni.

Підтвердженням даного припущення є результати наведені в таблиці 4.14. Під час поляризації АМС-електродів лише в катодній області –(0,7÷1,2) В густини струму електровиділення водню є суттєво меншими (в деяких випадках на порядок і більше) порівняно з результатами, наведеними на рис. 4.38 та 4.39, коли розгортка потенціалу охоплювала також анодну область. Підчас анодної поляризації АМС-електродів поряд з розчиненням алюмінію (утворенням пасивуючої оксидної плівки) відбувається перехід у розчин іонів Ni (II), які відповідно, відновлюються на поверхні під час катодного циклу поляризації. Результатом утворення нікелевих каталітичних центрів є суттєве зростання швидкості виділення водню за рахунок зменшення перенапруги поляризації. Водночас, при поляризації електродів лише в катодній області (інтервал –(0,7÷1,2) В) збільшення поверхневої концентрації нікелю можливе лише за рахунок хімічного розчинення алюмінію, в результаті чого «оголюються» атоми нікелю, які знаходяться у внутрішніх шарах зразка. Проте, за високих концентрацій лугу швидкість хімічного розчинення алюмінію буде настільки велика, що атоми нікелю «обсипатимуться» з поверхні зразка, оскільки вміст даного елемента (8 ат. %) є недостатнім для формування скелету подібного до нікелю Ренея. Як наслідок, має місце різке зменшення густин струмів у 5,0 М розчинах КОН, як, наприклад, для базового сплаву, а також $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$ та $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$ (табл. 4.14).

Таблиця 4.14 – Густини струмів під час електрохімічного виділення водню на АМС-електродах в потенціодинамічних умовах за величини електродного потенціалу -1,1 В (інтервал сканування потенціалу –(0,7÷1,2)В; s_E=50 мВ/с)

АМС	Концентрація розчину КОН, М	i, мА/см^2			
		Цикл сканування потенціалу			
		1	5	9	100
$Al_{87}Ni_8Y_5$	0,5	2,69	4,66	5,06	23,05
	1,0	19,27	24,65	28,11	149,52
	2,0	8,06	10,40	12,27	56,38
	3,0	4,49	7,30	9,33	97,78
	4,0	15,56	20,90	23,69	159,78
	5,0	0,22	0,28	0,33	0,39
$Al_{87}Ni_8Dy_5$	0,5	1,8	3,2	5,14	52,21
	1,0	6,42	7,95	9,81	35,52
	2,0	20,90	25,48	29,08	137,31
	3,0	16,79	19,19	21,49	111,86
	4,0	1,30	11,31	17,42	126,38
	5,0	19,33	80,57	115,71	137,60
$Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$	0,5	0,84	3,06	3,83	102,32
	1,0	9,32	10,96	12,47	57,06
	2,0	5,33	7,82	9,27	45,80
	3,0	3,96	11,30	15,43	84,35
	4,0	16,15	17,80	19,54	130,68
	5,0	0,35	0,71	1,21	14,36
$Al_{87}Ni_8Gd_5$	0,5	2,55	5,40	6,51	45,43
	1,0	4,90	6,98	8,22	37,81
	2,0	0,59	12,18	14,44	68,78
	3,0	4,57	9,20	11,65	89,40
	4,0	24,43	29,19	30,89	177,21
	5,0	88,73	94,99	101,87	156,45
$Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$	0,5	5,27	6,67	7,19	51,15
	1,0	6,71	10,77	12,30	46,17
	2,0	6,33	10,24	13,32	68,22
	3,0	0,12	5,49	7,29	105,77
	4,0	29,62	37,13	40,53	177,89
	5,0	0,73	3,02	3,35	7,51

4.5.3. Електрокаталітичне виділення водню з лужних розчинів на наностуктурованих АМС системи Al–РЗМ–Ni

Як показано вище, АМС-електроди на основі алюмінію з додатками Y, Gd та Dy володіють електрокаталітичною активністю щодо реакцій виділення водню [332]. Водночас активність їхніх нанокристалічних аналогів є ще вищою внаслідок локалізації каталітичних центрів на поверхні зразків [324, 335]. Тому нами досліджено вплив термообробки на електрохімічні характеристики деяких АМС-електродів. Відпал зразків АМС здійснювали протягом 15–30 хв за T = 473 К, яка відповідає температурі першої стадії нанокристалізації (див. табл. 3.6, рис. 3.19). Електрохімічні дослідження зразків АМС-електродів здійснювали як в потенціодинамічному (межі сканування потенціалу (–1,7)…(+1,0) В; s_E=50 мВ/с), так і в потенціостатичному режимі (E = –0,9 В) у 1,0 розчині КОН (рис. 4.42–4.44).

Результати порівняння отриманих вольтамперних залежностей для відпалених (рис. 4.42) та вихідних електродів (рис. 4.38, *а*, *в* та *г*, криві *2*) свідчать про те, що характеристики трьох досліджених зразків, а саме базового АМС

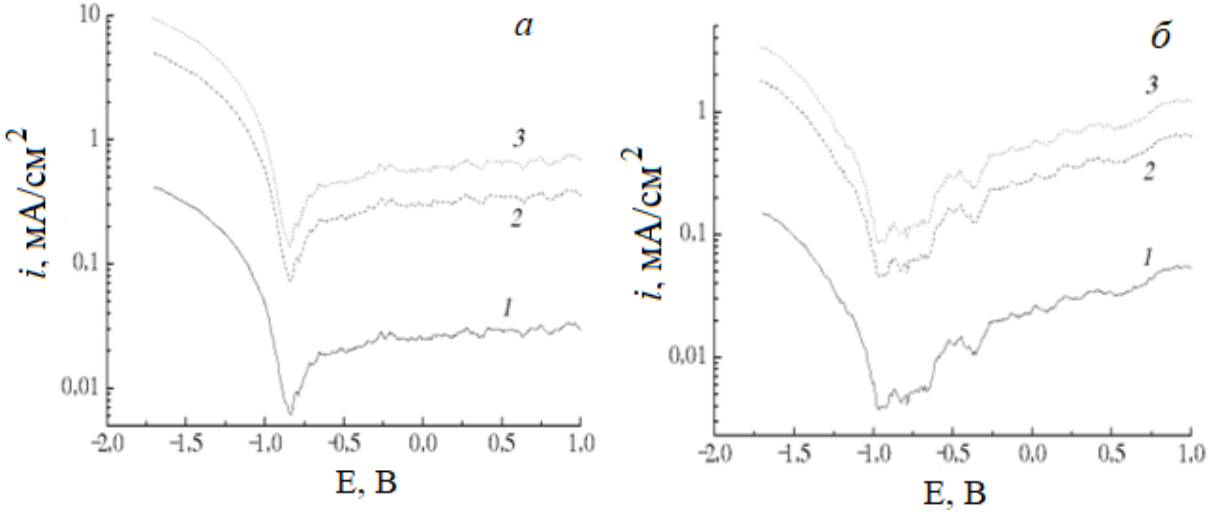


Рисунок 4.42 – Вольтамперограми АМС-електродів (перший цикл поляризації; межі сканування потенціалу (–1,7)…(+1,0) В; s_E = 50 мВ/с), виготовлених зі зразків відпалених протягом 15 (*а*) та 30 (*б*) хв (T = 473 К) сплавів $Al_{87}Ni_8Y_5$ (*1*), $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$ (*2*) та $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$ (*3*), в 1,0 М водному розчині КОН.

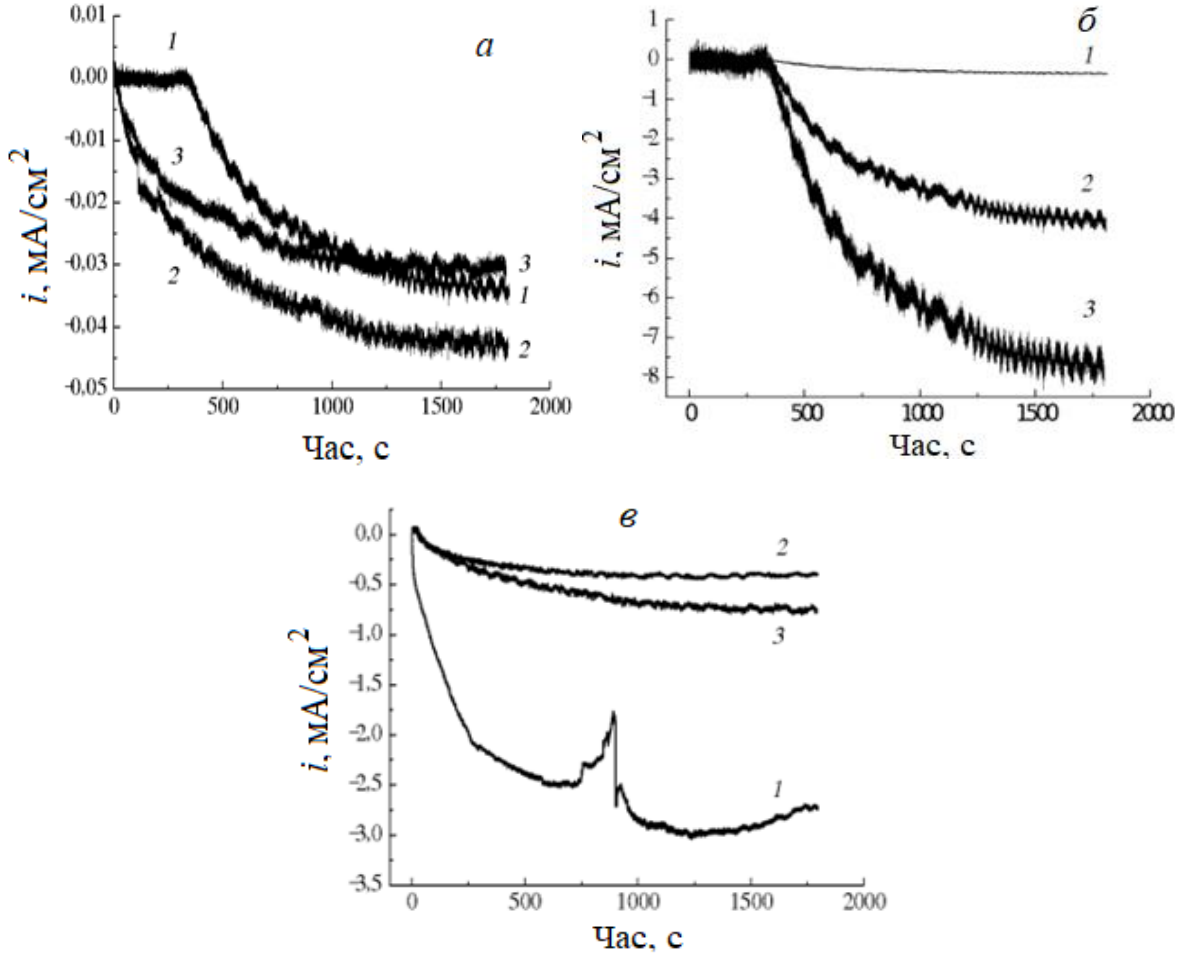
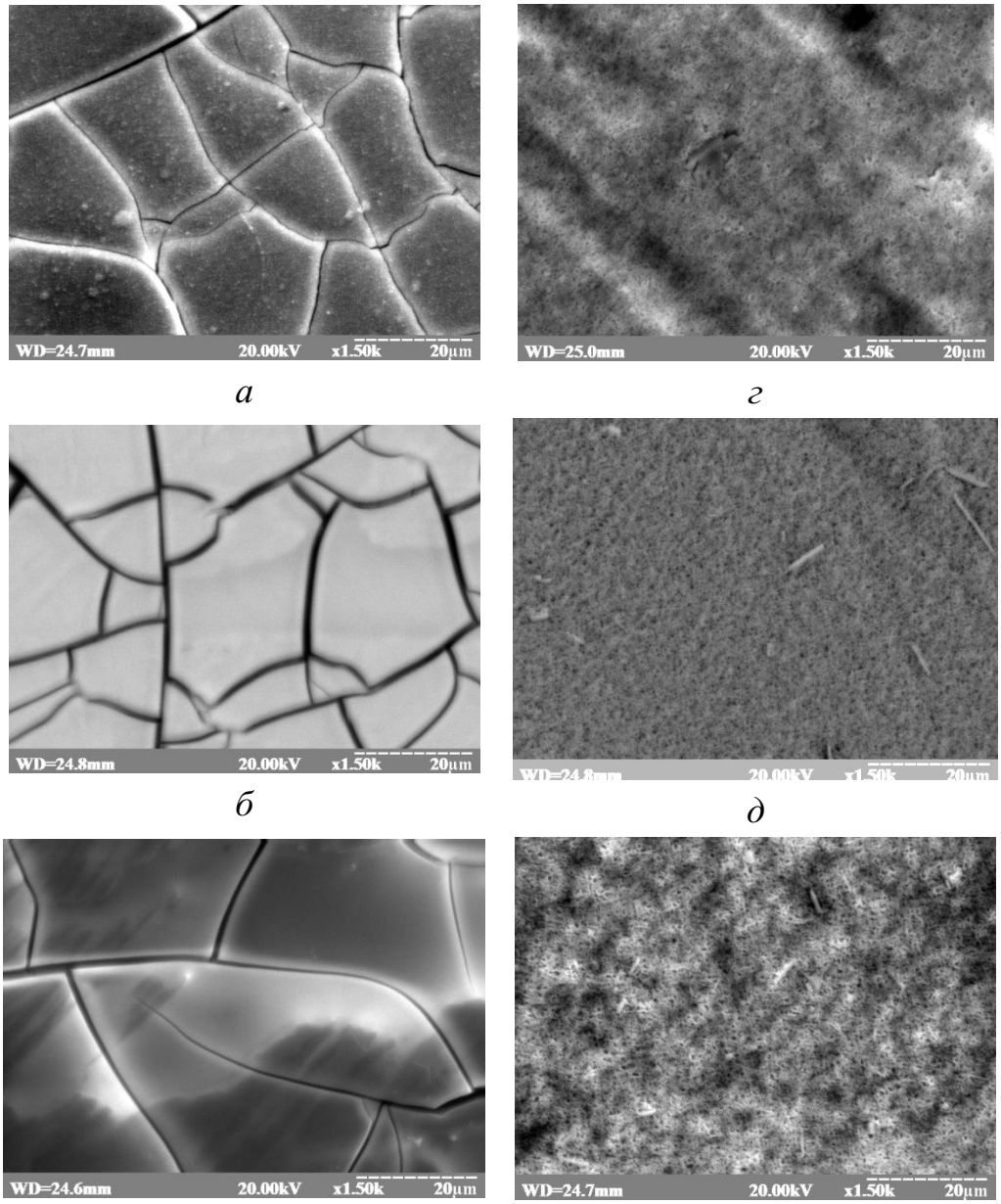


Рисунок 4.43 - Амперограми вихідних (*а*) та відпалених протягом 15 (*б*) і 30 (*в*) хв за Т=473 К аморфних сплавів $Al_{87}Ni_8Y_5$ (*1*); $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$ (*2*); $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$ (*3*) підчас їх потенціостатичної поляризації (*Е* = –0,9 В відносно НКЕ) в 1,0 М водному розчині КОН

$Al_{87}Ni_8Y_5$ та його заміщених (1 ат.% Dy або Gd) аналогів, в результаті термічної обробки суттєво змінюються. Основним наслідком є, насамперед, суттєве зменшення анодних струмів (при E>(-0,85) В), пов'язане з ущільненням захисних плівок в результаті дегідратації поверхневого оксо-гідроксидного шару. Уповільнення процесів корозії проявляється у суттєвому «згладженні» анодної гілки та відсутності хвилі виділення кисню навіть при досягненні E=+1,0 В. Окрім того, відпал зразків приводить до зсуву потенціалів корозії в катодну область від ~(–0,65) В (рис. 4.40 та рис. 4.41) до ~(–0,85) (рис. 4.42, *а*) та ~(–0,95) В (рис. 4.42, *б*) для невідпалених та відпалених (відповідно протягом 15 та 30 хв) зразків. Зі збільшенням тривалості відпалу вдвічі значення густини струмів корозії



а *г*

б *д*

в *е*

Рисунок 4.44 – СЕМ-зображення поверхні вихідних (*а*–*в*) та відпалених протягом 15 хв за $T = 473$ К (*г*–*е*) АМС-електродів $Al_{87}Ni_8Y_5$ (*а*, *г*); $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$ (*б*, *д*) та $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$ (*в*, *е*) після їх поляризації при E = –0,9 В протягом 1 години

$i_{кор.}$ зменшуються приблизно в 1,5–2 рази, а форма анодної гілки стає близькою до лінійної. Загалом характер отриманих залежностей є ідентичним для всіх досліджених сплавів, проте заміщення 1 ат % Y на Dy або Gd призводить до підвищення анодних струмів, що може свідчити про утворення дещо більш рихлих захисних шарів на цих АМС.

Водночас аналіз катодних гілок отриманих вольтамперограм показує, що виділення водню на відпалених електродах відбувається з суттєво меншою швидкістю, причиною чого є той же сформований під час відпалу захисний оксидний шар. Якщо на вихідних (невідпалених) АМС-електродах у 1,0 М розчині КОН вже за $E < -(0{,}75 \div 0{,}8)$ В має місце перехід з дифузійної у кінетичну область протікання процесу (рис. 4.38), якій відповідає густина струму ~100 мА/см^2, то на відпалених протягом 15 хв зразках електродному потенціалові –1,7 В відповідають на два та навіть три порядки менші густини струмів (рис. 4.42, *а*). Оскільки захисний оксидний шар є непровідним, то відновлення молекул води можливе лише в його порах на межі фаз АМС/розчин електроліту. Зі збільшенням тривалості відпалу і, відповідно, щільності оксидного шару, дифузія молекул води до цієї межі через систему пор, яка руйнується, ще більше ускладняється, що й проявляється у зменшенні швидкості виділення водню.

Такий висновок підтверджують результати амперометричних досліджень (рис. 4.43), коли АМС-електроди поляризували протягом 1 год за потенціалу E= –0,9В. За таких умов має місце виділення водню, результатом чого є часткове руйнування поверхневого оксидного шару, що призводить до експоненціального зростання катодного струму. СЕМ-зображення поверхні вихідних АМС-електродів отримані після їх поляризації протягом 1 год в 1,0 М розчині КОН (рис. 4.44, *а–в*) свідчать, що руйнування поверхневого шару пов’язане з розтріскуванням зразків. Утворення сітки тріщин призводить до порушення адгезії захисного оксидного шару до металевої поверхні АМС-підкладки і проявляється у виникненні осциляцій значень густини струму, амплітуда, яких може досягати 5,0 мкА/см^2 (рис. 4.43, *а*). Проте, якщо на АМС-електродах з $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$ та $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$ (рис. 4.43, *а*, криві *2, 3*) зростання швидкості виділення водню має місце практично відразу після початку поляризації, то для базового сплаву $Al_{87}Ni_8Y_5$ (рис. 4.43, *а*, крива *1*) спостерігається індукційний період ~350 с, що свідчить про вищу щільність захисного оксидного шару на даному АМС. Подібний індукційний період спостерігається і для відпалених протягом 15 хв зразків (рис. 4.43, *б*). Проте спостережувані струми є суттєво вищи-

ми, а саме більше ніж на два порядки у випадку Gd- та Dy-заміщених сплавів (рис. 4.43, *а*, криві *2, 3*), відповідно. Очевидно, що такі зміни мають дещо іншу природу ніж для вихідних невідпалених зразків, тим більше, що спостережувані відмінності не можна пояснити розтріскуванням поверхні електродів. Як ілюструють СЕМ-зображення, наведені на рис. 4.44, *г–е*, для поверхні відпалених протягом 15 хвилин зразків характерна не тільки відсутність сітки тріщин після їх використання як електродів відновлення водню, але й зовсім інша, багатофазова структура (про що свідчить наявність різних за інтенсивністю забарвлених областей).

Як було показано у Розділі 3.2.1, підчас первинної кристалізації Al-АМС окрім нанокристалів алюмінію формуються дві аморфні фази, збагачені атомами Ni та РЗМ, відповідно (див. рис. 3.8 та табл. 3.4). Тож, на нашу думку, збагачення поверхневого шару саме нікелем, який проявляє електрокаталітичні властивості щодо реакції виділення водню, і є причиною суттєвого зростання катодних струмів для відпалених АМС. Підставою для такого твердження є результати EDX-аналізу, наведені в таблиці 4.15. Поверхневий вміст нікелю на

Таблиця 4.15 - Елементний склад (ат. %) поверхні після одногодинного процесу виділення водню з 1,0 М розчину КОН на вихідних та відпалених протягом 15 хв (T = 473 К) АМС-електродах

АМС	Відпал, хв	Елементи						
		Al	Ni	Y	Dy	Gd	O*	K**
$Al_{87}Ni_8Y_5$	–	4,04	12,83	7,26	–	–	73,46	2,41
	15	38,98	24,12	10,89	–	–	22,13	3,88
$Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$	–	3,22	4,82	0,55	–	6,84	79,8	4,77
	15	62,36	20,97	0,81	–	15,48	14,7	1,17
$Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$	–	4,40	10,0	3,32	6,03	–	74,94	1,31
	15	39,66	15,24	17,33	2,00	–	31,45	1,22

Примітки: *Наявість кисню на поверхні зумовлена утворенням поверхневих оксидів та гідроксидів. **Наявність калію пояснена залишками електроліту КОН на поверхні електрода перед фіксуванням енергодисперсійних спектрів.

поверхні «відпрацьованих» (після використання для одногодинного електровиділення водню) попередньо відпалених електродах є суттєво (1,5–4 рази) більший порівняно з вихідними невідпаленими зразками.

Зі збільшенням тривалості відпалу до 30 хв (рис. 4.43, *в*) збільшується частка нанокристалів Al, а значить й аморфної фази, збагаченої Ni. Окрім того, зміни в структурі металевої фази АМС можуть приводити деформації і, як наслідок, розпушування оксидного поверхневого шару. Саме протидія цих факторів пояснює відсутність індукційного періоду для даних зразків (рис. 4.43, *в*), суттєво меншу амплітуду осциляцій густини струму електровиділення водню та зміну електрокаталітичних властивостей електродів порівняно зі зразками відпаленими протягом 15 хв (рис. 4.43, *б*). Зокрема, якщо за зменшенням електрокаталітичної активності відпалені протягом 15 хв сплави можна розмістити в ряд

$$Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1 > Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1 > Al_{87}Ni_8Y_5,$$

то після вдвічі тривалішої термічної обробки дана послідовність змінюється на

$$Al_{87}Ni_8Y_5 > Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1 > Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1.$$

Вплив електровиділення водню на електрохімічні властивості АМС-електродів досліджено методом циклічної вольтамперометрії. При цьому «відпрацьовані» (після одногодинного виділення водню з 1,0 М розчинів КОН, рис. 4.43) електроди поляризували за умов ідентичних як на рис. 3.38 та 4.42. Отримані ЦВА (рис. 4.45) суттєво відрізняються від ЦВА вихідних АМС-зразків, в т.ч. як невідпалених (рис. 4.38), так і відпалених (рис. 4.42). Зокрема у випадку вихідних (невідпалених) сплавів зразки стають менш електрохімічно активні та густини струмів відповідного процесу зменшуються на 2–3 порядки. Водночас потенціал пасивації, зокрема для АМС $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$ зсувається в анодну область від -0,15 В до +0,4 В тоді як для двох інших досліджуваних сплавів пасивний стан під час першого циклу поляризації не досягається навіть при E=+1,0В (рис. 4.45, *а*).

Важливою особливістю вихідних сплавів є те, що виділення на них водню практично не впливає на величину потенціалу корозії, тоді як для відпалених

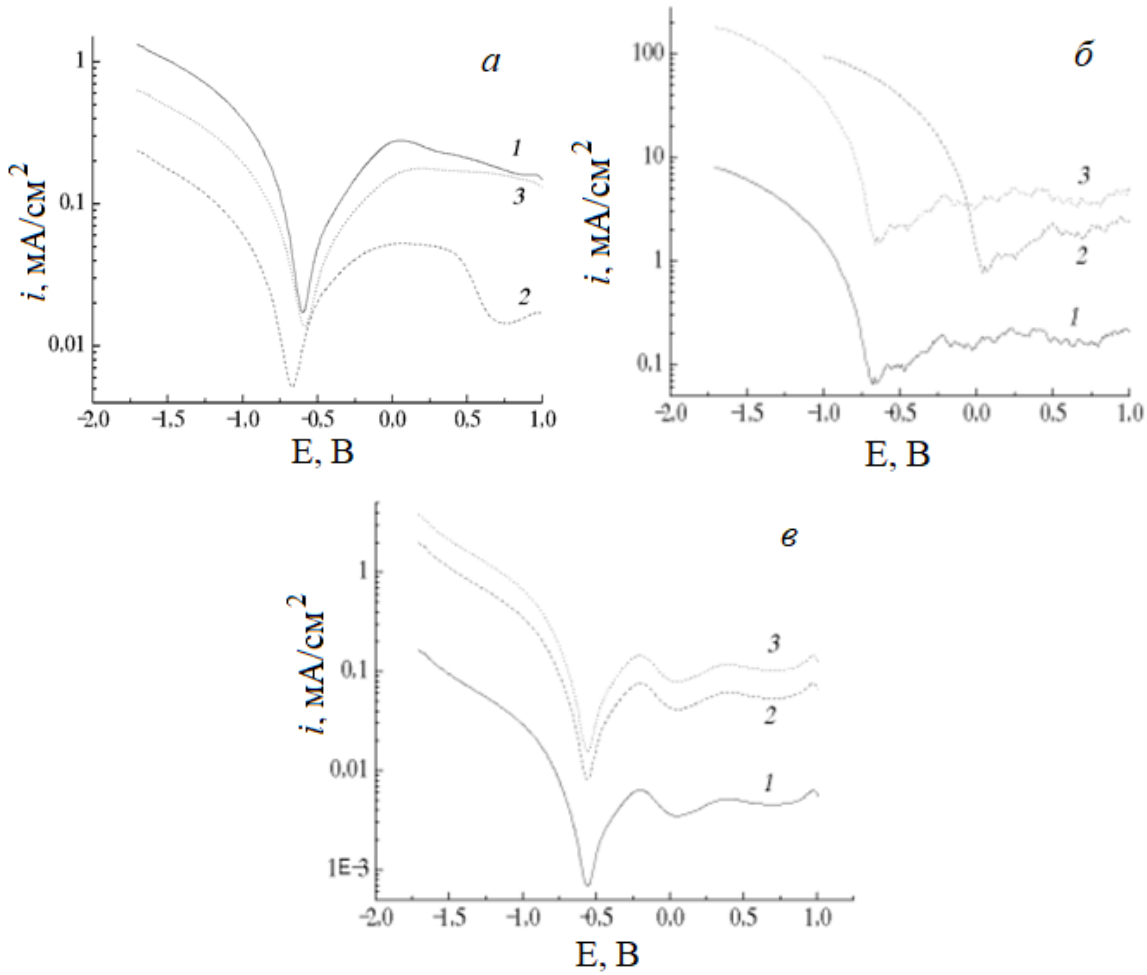


Рисунок 4.45 - Вольтамперограми (перший цикл поляризації; межі сканування потенціалу (–1,7)…(+1,0) В; s_E = 50 мВ/с) вихідних (*а*) та відпалених протягом 15 (*б*) та 30 (*в*) хв (T = 473 К) АМС-електродів $Al_{87}Ni_8Y_5$ (*1*), $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$ (*2*) та $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$ (*3*) в 1,0 М водному розчині КОН після їх одногодинної поляризації в потенціостатичних умовах (E = –0,9 В) у таких же розчинах (див. рис. 4.43)

зразків спостерігається зсув $E_{кор.}$ в анодну область приблизно на 0,2 та 0,4 В при тривалості термічної обробки 15 та 30 хв, відповідно (рис. 4.45, *б* та *в*). При цьому форма ЦВА для сплавів відпалених протягом 15 хв практично не змінюється в результатів процесів виділення водню, в той час як густини струмів окиснення та відновлення зростають на порядок. При цьому зберігається осциляційний характер змін густини струму, подібно, як і на ЦВА до стадії електровиділення водню (рис. 4.42, а), що на нашу думку, свідчить про деяке руйну-

вання поверхневого оксидного шару. Водночас вигляд ЦВА для зразків попередньо відпалених протягом 30 хв (рис. 4.45, *в*) є практично ідентичний як для вихідних невідпалених зразків (рис. 4.38). Даний експериментальний результат вказує на те, що в ході виділення водню на нанокристалічних електродах відбувається їх аморфізація, а саме поверхневого шару зразків АМС, який визначає їхні електрокаталітичні властивості.

Висновки до Розділу 4

Дослідження електричних характеристик АМС системи Al–РЗМ–Ni/Fe (РЗМ ≡ Y, Gd та Dy) показало, що незалежно від складу АМС зміни електроопору (електричної провідності) зі зростанням температури безпосередньо пов'язані з процесом нанокристалізації. Зокрема величина ρ є обернено пропорційна кількості нанокристалів у зразку, що пояснюється збільшенням кількості точок електричного контакту між окремими кристалами. Тож збільшення розмірів нанокристалів (їхній ріст) призводить до збільшення електроопору. Загалом розраховані значення температурного коефіцієнту опору (ТКО) для всіх зразків АМС в температурному інтервалі від 300 К до температури максимуму першої стадії кристалізації є від'ємними, тобто досліджені АМС поводять себе не як класичні провідники першого роду, а скоріше як напівпровідники. Лише за $T \geq 900$ К зразки стають практично повністю кристалічними та поводять себе як типові електронні провідники, що пояснює різке збільшення електроопору за таких умов. Водночас вплив елементного складу на електричні властивості АМС носить складний характер. Зокрема результатом заміни Y на Gd/Dy у базовому сплаві $Al_{87}Y_5Ni_8$ є зниження електроопору та поступове зростання величини ТКО, тоді як підвищення вмісту Fe призводить до зворотного ефекту.

Ділянки на залежностях $\rho = f(T)$ практично повністю збігаються з даними ДСК-досліджень, а саме з температурні інтервалами, які відповідають трьом етапами кристалізації Al-АМС. Тому, з огляду на більшу чутливість електроопору до зміни першої координаційної сфери у вихідних АМС, а значить на можливість значно точніше та швидше характеризувати процеси упорядкуван-

ня структури АМС, даний метод може стати альтернативою високотехнологічним методам ДСК, ТЕМ чи Х-променевої дифракції для дослідження структурних змін під час термообробки АМС. При цьому додаткову інформацію можна отримати з температурних залежностей мікротвердості зразків, оскільки для даної характеристики виявлено виявлено ідентичні (як електроопору) взаємозв'язки зі структурою АМС. З'ясовано, що при досягненні сплавами температурної області первинної кристалізації спостерігається збільшення мікротвердості внаслідок утворення нанокристалів, тоді як подальше збільшення температури спричиняє і, відповідно, об'ємної частки нанокристалічної фази (головно вже за рахунок росту зерен) – до зменшення мікротвердості сплаву.

Загалом встановлено, що найвищими значеннями мікротвердості серед вихідних зразків володіють сплави $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_8$ та $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$. Проте, загалом мікротвердість мало залежить від хімічного складу зразків АМС за наявності 5 ат. % Y чи Gd. Водночас наявність Dy у складі АМС призводить до помітного (у 3–7 разів) зменшення мікротвердості. Після одногодинного відпалу зразків за температур максимуму першої стадії нанокристалізації T_{x1} мікротвердість усіх зразків досягає максимального значення, зростаючи на 50–800 % залежно від складу АМС. Водночас відпал за температур T_{x2} та T_{x3} (максимумів другої та третьої стадії, відповідно), призводить до зменшення мікротвердості цих зразків АМС як внаслідок росту нанокристалів твердих розчинів Al(R), так і виділення нових інтерметалічних фаз.

Вимірювання намагніченості досліджених зразків Al-АМС показують, що всі вони є парамагнітними до 1100 К. Результати аналізу закону Кюрі для досліджуваних АМС свідчать, що для базового сплаву $Al_{87}Y_5Ni_8$, а також АМС $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ і $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$, характерний рівномірного розподілу носіїв магнітного моменту (атомів Y/Gd та Ni/Fe) по всьому об'єму алюмінієвої матриці, яка перешкоджає їх взаємодії. Водночас для сплавів з високим вмістом Gd ($Al_{87}Gd_5Ni_8$ та $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$) за $T > 100$ К має місце помітна взаємодія носіїв магнітного моменту між собою. Окрім того показано, що в досліджуваних зразках АМС можливе існування так званих суперпарамагнітних кластерів. Зокрема

як суперпарамагнетик поводить себе базовий сплав $Al_{87}Y_5Ni_8$, магнітні властивості якого цілком визначаються магнітними кластерами Ni, розподіленими в аморфній алюмінієвій матриці. Оцінено, що число атомів, які його складають, становить ~45. Заміщення Y на Gd викликає антиферомагнітне впорядкування в межах кластеру внаслідок антипаралельного впорядкування магнітних моментів атомів Ni та Gd в аморфній матриці Al. Водночас атоми Fe не змінюють магнітну структуру досліджуваних сплавів, а значить відіграють ту ж роль, що й атоми Ni.

Електрохімічні дослідження показали, що основними факторами, які визначають корозійну тривкість досліджених сплавів системи Al–РЗМ–ПМ, де РЗМ ≡ Y, Gd та Dy, а ПМ ≡ Ni та Fe, є товщина, щільність (поруватість) та склад захисних оксидно-гідроксидних шарів на поверхні АМС, які формуються на поверхні зразків під дією агресивного середовища та електрохімічних навантажень. Зокрема збільшення числа циклів поляризації АМС-електродів може призводити як до зменшення (0,1 М розчин NaCl), так і зростання (0,5–5,0 М розчини КОН) значень струмів окиснення для досліджуваних АМС в результаті зміни товщини поверхневих оксидних шарів та змін мікроскопічного рельєфу поверхні.

При цьому великий вплив на корозійну тривкість (значення потенціалу та струмів корозії) має елементний склад зразків. Зокрема з’ясовано, що найменше значення потенціалу корозії як у 0,1 М розчині NaCl, так і сильно лужному середовищі, характерне для базового сплаву $Al_{87}Y_5Ni_8$, тоді як заміна Y на Dy/Gd, або ж сумісна присутність Y та Dy/Gd, суттєво підвищують корозійну стійкість Al-АМС. При цьому характер залежності густини струму корозії від природи легуючих додатків є дещо інший порівняно з залежністю для потенціалів корозії. Порівняно з базовим сплавом $Al_{87}Y_5Ni_8$, густини струмів корозії усіх інших досліджених АМС є суттєво нижчі, що свідчить про вплив природи РЗМ на пасивацію поверхні. При цьому виявлено, що одночасне легування двома металами (утворення змішаних оксо-гідроксидних шарів), а саме Y та Gd, Y та Dy, Ni та Fe, призводить до поліпшення захисних властивостей поверхневих шарів

АМС внаслідок утворення щільніших (з меншою питомою поверхнею) поверхневих шарів, які обмежують контакт агресивних іонів електроліту (Cl^- та HO^-) з металевою поверхнею АМС. Сильнолужні водні розчини є набагато агресивнішим корозійним середовищем щодо алюмінію та його сплавів порівняно з розчинами натрій хлориду. Проте отримані результати засвідчують, що введення Ni та РЗМ у склад Al-АМС стабілізує їх корозійну тривкість навіть у випадку контакту з 0,5–5,0 М розчинами КОН внаслідок утворення стійких в часі захисних поверхневих шарів, в яких основну роль відіграють нерозчинні у водних розчинах лугів гідроксидів РЗМ. Зокрема після 10-го циклу сканування потенціалу для всіх досліджених сплавів (окрім базового $Al_{87}Ni_8Y_5$) мінімальні значення струмів корозії простежуються у 4 М розчині КОН, коли, очевидно, має місце утворення найбільш щільного захисного оксидного покриття

Щодо впливу відпалу, то для 0,1 М розчинів NaCl сплави відпалені за температури T_2 (з вмістом нанокристалів алюмінію) проявляють найвищу корозійну стійкість, що проявляється у низьких значеннях струмів корозії та у зсуві потенціалів корозії в анодний бік порівняно з вихідними зразками. Подальша нанокристалізація сплавів, коли має місце виділення кристалів вже твердого розчину Al(R) та інтерметалічних сполук (після відпалу за температур T_3 та T_4), навпаки, зсуває потенціали корозії в катодну область, активує процеси піттингової корозії та призводить до зростання струмів корозії. Причиною таких відмінностей є ущільнення поверхневих шарів підчас термообробки при T_2, тоді як результатом подальшого зростання температури (до T_3 та T_4) є формування поверхневої гранульованої і, навіть, пористої структури оксидних шарів, а також зростання кількості короткозамкнених ланцюгів, у яких функцію одного з електродів виконують сформовані на поверхні кристали ІМС.

Як свідчать результати ЦВА, за потенціалів < -(0,5–0,7) В на Al-АМС у сильнолужних розчинах має місце інтенсивне виділення водню. При цьому у 0,5–2,0 М розчинах КОН при значеннях потенціалу електрода –(0,7÷0,8) В реакція електровиділення водню переходить з кінетичної у дифузійно-контрольовану область протікання процесу, що свідчить про електрокаталітичні власти-

вості легованих РЗМ та ПМ аморфних алюмінієвих сплавів щодо даного процесу. У випадку вихідних зразків максимальною електрохімічною активністю володіє АМС $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$, тоді як найменш каталітично активним є базовий сплав $Al_{87}Ni_8Y_5$. Аналіз результатів показав, що електрохімічна активність Al-АМС щодо РВВ зумовлена накопиченням на поверхні електрода дрібнодисперсних частинок металевого Ni в результаті електрохімічного окиснення-відновлення поверхні АМС. Підтвердженням даного припущення є суттєве зростання катодних струмів на відпалених АМС, для яких, за результатами EDX-аналізу, поверхневий вміст нікелю в 1,5–4 рази більший порівняно з вихідними невідпаленими зразками.

Слід зазначити, що використання зразків АМС як електродів виділення водню суттєво змінює їхні електрохімічні властивості. Зокрема у випадку вихідних (невідпалених) сплавів зразки стають менш електрохімічно активними, а густини струмів зменшуються на 2–3 порядки. Іншою важливою особливістю вихідних сплавів є те, що виділення на них водню практично не впливає на величину потенціалу корозії, тоді як для відпалених зразків спостерігається зсув $E_{кор.}$ в анодну область приблизно на 0,2 та 0,4 В при тривалості термічної обробки 15 та 30 хв, відповідно. Водночас вигляд ЦВА для зразків попередньо відпалених протягом 30 хв є практично ідентичний як для вихідних (невідпалених) зразків, що свідчить про аморфізацію нанокристалічних електродів в ході виділення водню, насамперед поверхневого шару зразків АМС, який визначає їхні електрокаталітичні властивості.

РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ НА СТРУКТУРУ ТА МОРФОЛОГІЮ АМС СИСТЕМИ $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb, Dy)

Існує відповідність між структурним елементом АМС – кластером та нанокристалом, симетрія якого аналогічна до таких, які формують кристалічну фазу аналогічної подвійної системи. Очевидно, що такі структурні елементи утворюються ще у процесі миттєвого охолодження з розплаву і зберігаються у твердому стані АМС. Структурний елемент або кластер містить не більше 10 атомів, розташованих у другій-третій координаційних сферах і пов'язаних між собою хімічними зв'язками. Як наслідок, запропоновані кластерні моделі будови подвійних або багатокомпонентних аморфних металевих сплавів ґрунтуються на наявності у структурі нанокластерів металічних або ковалентних міжатомних зв'язків з нанорозмірними координаційними сферами (< 10 нм). Зі збільшенням кількості кластерів та їх розмірів (кількості атомів у кластері) об'єм твердого тіла поступово набуває властивостей кластера, або, як сформулювали автори праць [34, 35], "квазідвовимірних" формувань із "проміжним порядком".

Відомо, що аморфні сплави, не перебувають у термодинамічній рівновазі і постійно мають тенденцію знижувати внутрішню вільну енергію шляхом перебудови атомів, у зв'язку з дифузією. Такий процес дифузії може бути прискорений шляхом нагріву, що в кінцевому підсумку призводить до кристалізації або нанокристалізації. У випадку аморфних сплавів на основі заліза кристалізація протікає в кілька добре розділених стадій [8–10]. Перший етап зазвичай пов'язаний з утворенням нанорозмірних зерен заліза (нанокристалізація), а наступні етапи можна віднести до часткової або повної кристалізації.

Тож в даному розділі наведено результати досліджень впливу рідкісноземельних елементів на ближнє впорядкування атомів в аморфній структурі та

вплив ізотемічного та неізотермічного нагріву на кристалічну структуру і морфологію поверхні аморфних сплавів $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy).

5.1 Структурний стан вихідних аморфних сплавів $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb, Dy) [355, 413–416]

Аморфність досліджуваних вихідних сплавів підтверджено методом Х-променевого фазового аналізу. На отриманих дифрактограмах (рис. 5.1) не виявлено піків, які відповідають кристалічним фазам, водночас простежується два гало у межах 2θ = 35–55° та 60–95°, відповідно. Аморфну структуру АМС-стрічок підтверджують, також електронограми, одержані методом високо роздільної трансмісійної електронної мікроскопії (HRTEM), а саме повна розмитість кіл на зображеннях (див. вставки на рис. 5.2).

Загалом структура АМС є кластероподібною. Як ілюструє рис. 5.2, в досліджених зразках існують агрегати трьох видів, яким відповідають світло-сірий,

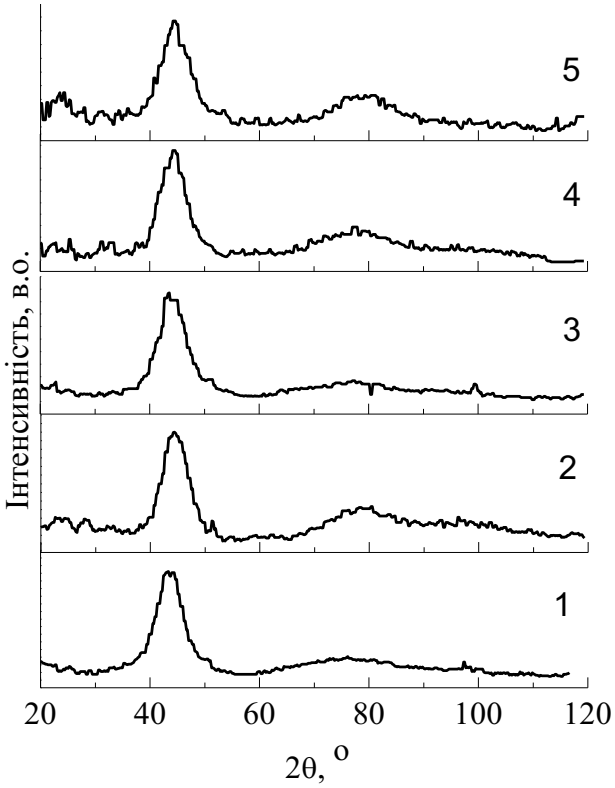
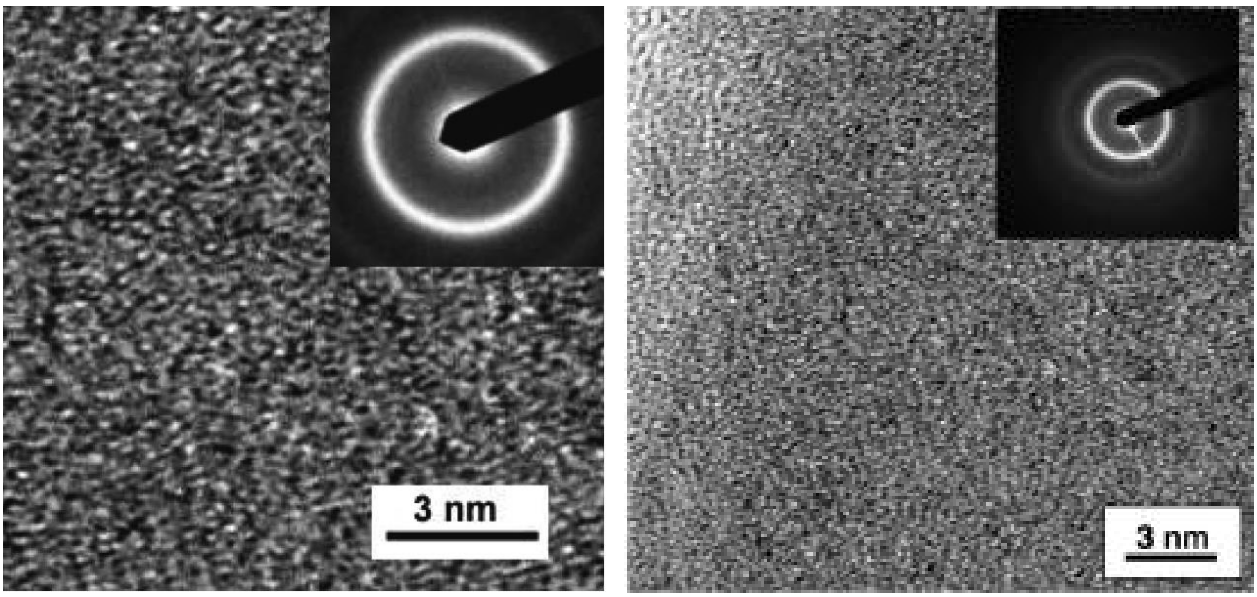


Рисунок 5.1 – Х-променеві дифрактограми ($Cu_{K\alpha}$-випромінювання, λ = 1,5418 Å) вихідних АМС: *1* – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$; *2* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *3* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *4* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *5* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$



а *б*

Рисунок 5.2 - HRTEM зображення вихідних АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ (*а*) та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ (*б*) (електронограми у вставці)

сірий та темно-сірий кольори. Розчинність Nb в α-Fe складає лише 0,8 ат. %, тому роль цього елемента полягає у формуванні в аморфній структурі дифузійних шарів, які запобігають кристалізації АМС [356]. Водночас слід відмітити, що введення РЗМ, зокрема Gd (рис. 5.2 *б*) призводить до суттєвого зменшення розмірів кластерів.

Для уточнення ближнього впорядкування базового АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, а також його Gd- та Dy-похідних (2 ат. %) отримано Х-променеві дифрактограми (рис. 5.3) з використанням $MoK_{\alpha 1}$-випромінювання (λ = 0,71073 Å). Характеристику найближчого оточення атомів у вихідних аморфних сплавах отримано аналізом структурного фактору та функції радіального розподілу атомної густини (рис. 5.4 та 5.5, табл. 5.1). Детальний аналіз функцій радіального розподілу сплавів дав змогу не тільки визначити природу атомних пар за положенням максимумів та найкоротші міжатомні відстані сусідніх атомів у кластерах першої координаційної сфери, але також, за площею під максимумом (*S*) та його інтенсивністю *I*(*s*) оцінити відносну кількість атомних пар певного виду (рис. 5.5). Отримані результати свідчать, що в кластерах першу координаційну сферу утворюють атомні пари заліза, відносна кількість яких є найбільшою.

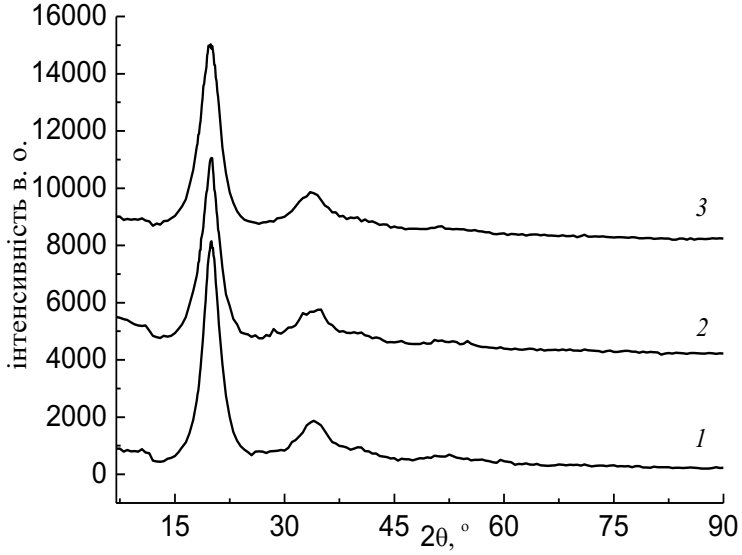


Рисунок 5.3 – Х-променеві дифрактограми ($Mo_{K\alpha}$-випромінювання) вихідних АМС: *1* – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$; *2* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *3* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$

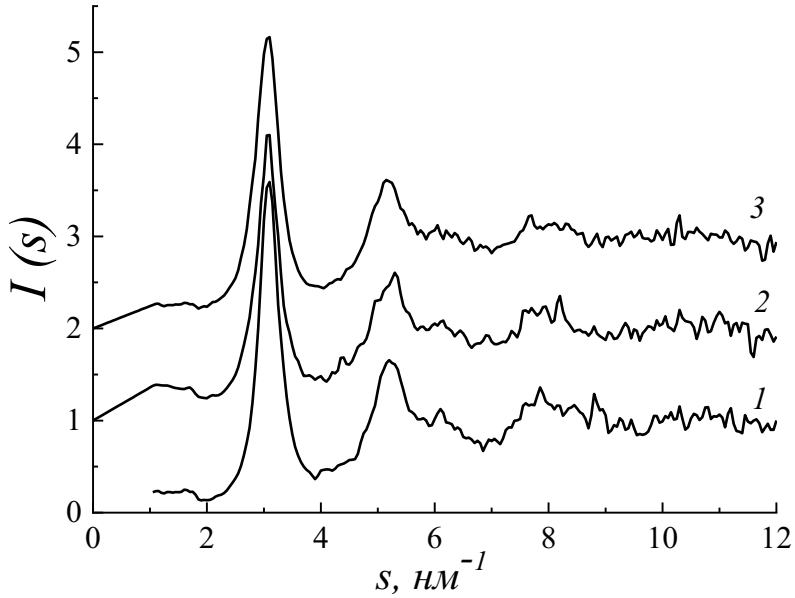


Рисунок 5.4 – Структурні фактори вихідних АМС: *1* – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$; *2* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *3* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$

При цьому для усіх досліджених аморфних сплавів взаємодію атомів ніобію з бором і диспрозієм (з утворенням відповідних зв'язків Nb–B та Nb–Dy) дифрактометрично не ідентифіковано. Для АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$. теоретично розрахована відстань Σr_a між атомами заліза яка дорівнює 2,52 Å, тоді як експериментально визначена найімовірніша міжатомна відстань Fe–Fe становить $r_e = 2{,}53$ Å. Подібним чином практично усі експериментально визначені між-

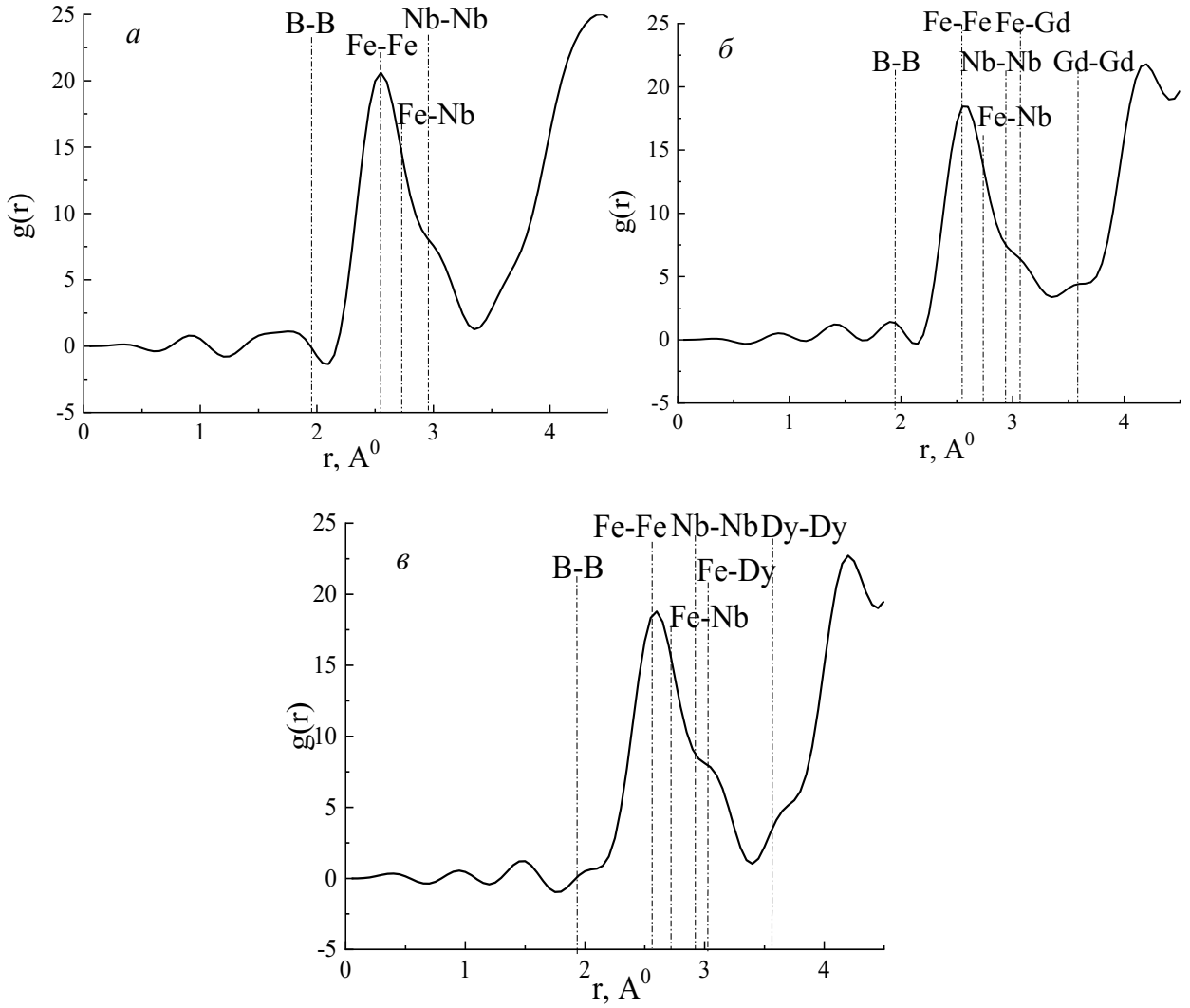


Рисунок 5.5 **-** Функції радіального розподілу атомів $g(r)$ АМС: *1* – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ (*а*); *2* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ (*б*); *3* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ (*в*)

Таблиця 5.1 - Структурні параметри АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$, визначені на основі результатів Х-променевих дифрактометричних досліджень (рис. 5.3)

АМС	s_1, Å^{-1}	$a(s_1)$, од.	Δs_1, Å^{-1}	L_1, Å^{-1}	r_1, Å	$Z_{сим}$, од.	$Z_{мін}$, од.	R_1, Å
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	3,10	3,59	0,44	0,69	2,55	8,60	11,80	3,36
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	3,10	3,10	0,46	0,71	2,57	7,90	10,80	3,36
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	3,10	3,16	0,52	0,75	2,59	8,50	11,40	3,39

атомні відстані є дещо більші від теоретичних значень Σr_a (табл. 5.2). Як вже відмічено вище, саме наявність Nb зумовлює формування дифузійних шарів в об’ємі сплаву та запобігає росту та об’єднанню наночастинок внаслідок кон-

Таблиця 5.2 – Найімовірніші експериментальні міжатомні відстані r_e, сума радіусів атомів Σr_a та іонів Σr_i у структурі сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, а також висота інтенсивності розсіювання *I(s)* та площа під кожним піком *S* [355]

Атомні пари	Σr_a, Å*	Σr_i, Å*	r_e, Å	S, Å^2	$I(s)$
Fe–Fe	2,52	1,34	2,53	8,34	20,59
Fe–Nb	2,72	1,33	2,86	3,60	8,10
Fe–B	2,16	0,90	2,22	1,27	3,41
Nb–B	2,36	0,89	2,42	1,23	2,45
Nb–Nb	2,92	1,32	3,11	3,04	7,15
B–B	1,80	0,46	1,81	0,28	1,02

Примітка: *Тут і далі для розрахунків використано дані джерела [355]

центрування цих атомів на межі кластер/дифузійний шар. Саме тому гіпотетична кількість зв'язків Nb–Nb та Fe–Nb у досліджених АМС є найбільшою.

Збільшення кількості компонентів у сплаві (введення 2 ат. % РЗМ) зумовлює можливість виникнення більшої кількості атомних пар, що ускладнює їх ідентифікацію на основі дифрактометричних досліджень (табл. 5.3, 5.4). Ле-

Таблиця 5.3 – Найімовірніші експериментальні міжатомні відстані r_e, сума радіусів атомів Σr_a та іонів Σr_i у структурі сплаву $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, а також висота інтенсивності розсіювання *I(s)* та площа під кожним піком *S* [355]

Атомні пари	Σr_a, Å	Σr_i, Å	r_e, Å	S, Å^2	*I(s)*
Fe–Fe	2,52	1,34	2,56	8,38	20,45
Fe–Nb	2,72	1,33	2,87	1,06	3,42
Fe–B	2,16	0,90	2,22	1,28	3,42
Fe–Gd	3,05	1,61	3,14	4,40	8,91
Nb–B	2,36	0,89	–	–	–
Nb–Nb	2,92	1,32	2,87	1,23	3,21
Nb–Gd	3,25	1,60	3,14	1,75	4,25
Gd–Gd	3,58	1,88	3,55	2,32	6,32
B–B	1,80	0,46	1,90	1,28	3,21
Gd–B	2,69	1,17	2,63	2,12	5,25

Таблиця 5.4 – Найімовірніші експериментальні міжатомні відстані r_e, сума радіусів атомів Σr_a та іонів Σr_i у структурі сплаву $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$, а також висота інтенсивності розсіювання *I(s)* та площа під кожним піком *S* [355]

Атомні пари	Σr_a, Å	Σr_i, Å	r_e, Å	*S*, Å^2	*I(s)*
Fe–Fe	2,52	1,34	2,59	10,48	20,78
Fe–Nb	2,72	1,33	2,65	2,31	5,02
Fe–B	2,16	0,90	2,02	0,82	2,50
Fe–Dy	3,06	1,58	3,07	0,75	2,34
Nb–-B	2,36	0,89	–	–	–
Nb–Nb	2,92	1,32	2,93	6,42	10,42
Nb–Dy	3,26	1,57	–	–	–
Dy–Dy	3,60	1,82	3,65	3,08	7,14
B–B	1,80	0,46	1,46	1,14	3,19
Dy–B	2,70	1,14	2,65	2,72	5,51

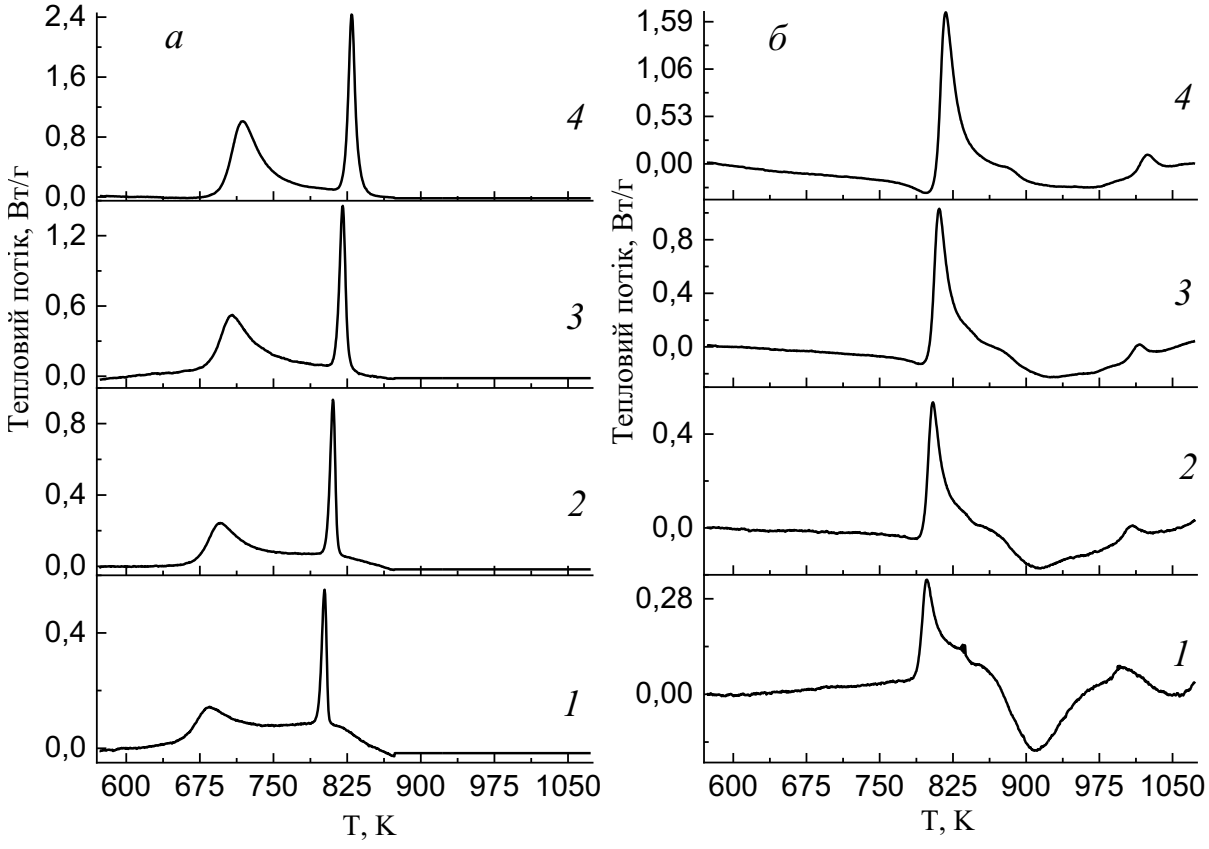
гування 2 ат. % Gd, який має електронну конфігурафію $4f^7 5d^1 6s^2$, призводить до зменшення кількості зв'язків Nb–Nb на межі кластер | дифузійний шар. Натомість кількість зв'язків Fe–Gd зростає, тобто дифузійні шари формуються з найбільших за радіусом атомів Gd. Заміна Gd на Dy ($4f^{10}6s^2$) приводить до формування інтерфази з атомів Nb ($4d^4 5s^1$) та Dy.

Порівняння сум радіусів можливих пар атомів Σr_a чи іонів Σr_i зі значеннями найкоротших міжатомних віддалей у кластері, визначених із функцій радіального розподілу (табл. 5.2–5.4), вказує на те, що у формуванні кластерів переважно беруть участь неіонізовані атоми. Оскільки базового металу у досліджуваних сплавах міститься найбільше, то переважають однорідні атомні пари атомів Fe–Fe, а також змішані Fe-РЗМ. Винятком є кількість атомних пар Nb–Nb, Dy–Dy, а також неоднорідних пар Dy–B, що, очевидно, пов'язано з реакційною здатністю Dy ($4f^{10}6s^2$) і B ($2s^2 2p^1$) та можливістю донорно-акцепторної взаємодії. Це дає підставу вважати, що у формуванні кластерів в АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ беруть участь, головно, саме ці складові [199].

5.2 Вплив легуючих додатків на термічну стабільність та кінетику кристалізації АМС Fe–Nb–B–РЗМ [355, 414-416]

Вплив легуючих компонентів на термічну стабільність аморфних сплавів досліджували методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) за швидкостей нагріву β = 5–40 К/хв (рис. 5.6). Два піки, які простежуються на всіх термограмах, відповідають двом стадіям процесу кристалізації сплавів. Положення піків зсуваються у область вищих температур зі збільшенням швидкості нагріву, що свідчить про залежність кристалізації аморфної фази від швидкості дифузії атомів, в металевій аморфній матриці. Зі збільшенням β формування нанофази відбувається з вищим тепловим екзотермічним ефектом.

Максимуми на ДСК-кривих характеризуються трьома температурами (див. рис. 2.2): T_1 – зародження нанокристалічної фази (нуклеація); T_{x1} – одночасний ріст частинок нанокристалічної (кристалічної) фази поряд з їх нуклеацією; T_2 – сталої швидкості утворення нанокристалів (кристалів). У табл. 5.5 наведено зміни значення цих температур для першого і другого максимумів кристалізації за збільшення швидкості нагріву для базового АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, а



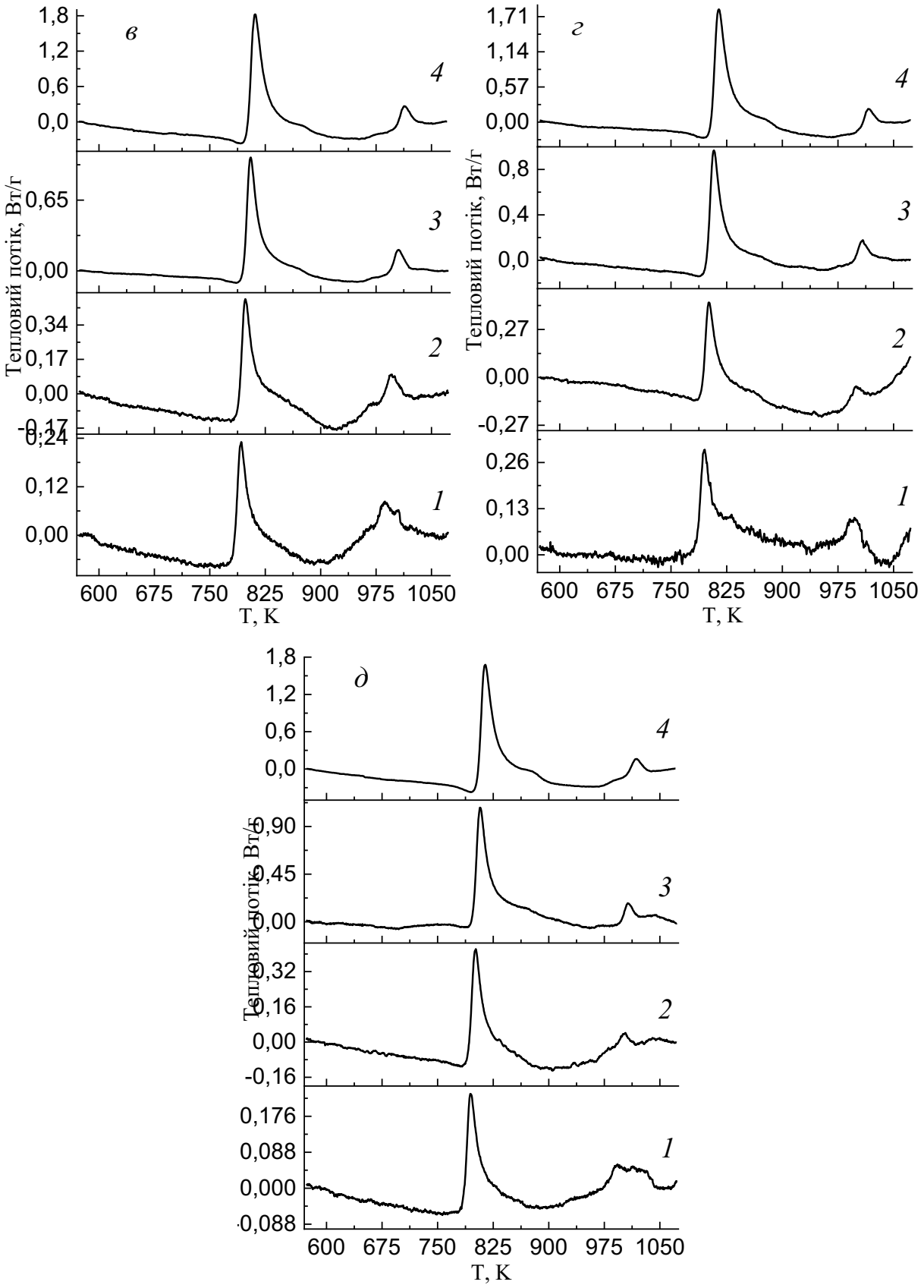


Рисунок 5.6 - ДСК-криві вихідних АМС (*а* – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, *б* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, *в* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, *г* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, *д* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$) за швидкостей нагріву, К/хв : *1* – 5; *2* – 10; 3 – 20 та *4* – 40

Таблиця 5.5 - Значення температур T_1, T_{x1} і T_2 (±5 К) першої та другої стадій кристалізації АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ за різних швидкостей нагріву (β) зразків

T, К	β, К/хв.	АМС									
		$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$
		I стадія кристалізації					II стадія кристалізації				
T_1	5	661	790	783	787	785	796	987	979	989	983
	10	678	796	789	792	792	805	998	985	991	990
	20	681	802	796	798	798	814	1004	996	1001	997
	40	693	808	801	804	804	823	1012	1005	1006	1006
T_{x1}	5	684	798	793	795	794	802	995	986	997	991
	10	696	804	798	801	801	811	1008	995	1000	1000
	20	708	811	806	808	808	821	1016	1006	1008	1007
	40	719	818	811	815	814	830	1023	1013	1016	1017
T_2	5	709	809	808	805	807	806	1017	1007	1007	996
	10	722	815	810	811	814	815	1018	1009	1016	1016
	20	726	824	820	822	822	826	1028	1025	1024	1020
	40	748	837	831	833	831	836	1043	1032	1031	1032

також його аналогів, легованих 2 ат.% Y, Gd, Tb та Dy, відповідно. Кристалізація АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ відбувається в інтервалі температур від 661 до 836 К. Характеристичні температури кристалізації помітно підвищуються внаслідок РЗМ-легування сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$. Найбільше підвищення простежується для сплаву легованого ітрієм, а саме на 90–110 К для першої та на 190–200 К – для другої стадії кристалізації, залежно від швидкості нагрівання. Для сплавів легованих Gd, Tb та Dy підвищення даних температур є дещо (на 3–10 К) менше.

За результатами ДСК обчислено енергії активації кожного з етапів кристалізації АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (табл. 5.6–5.8), використовуючи методи Кіссін-

Таблиця 5.6 – Енергії активації E_a, розраховані згідно з методом Кіссінджера для характеристичних температур нанокристалізації T_1, T_{x1}, та T_2

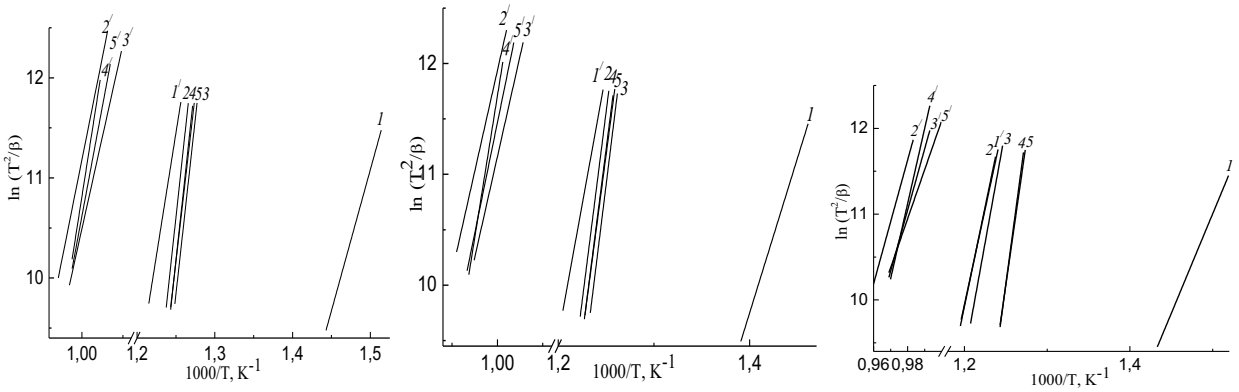
Склад АМС	E_a, кДж/моль					
	I стадія кристалізації			II стадія кристалізації		
	T_1	T_{x1}	T_2	T_1	T_{x1}	T_2
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	234±44	232±5	222±43	406±3	394±7	370±9
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	599±22	567±5	386±44	683±14	605±34	599±53
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	585±27	581±28	419±7	613±47	605±37	592±45
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	598±4	561±16	373±3	872±47	851±3	728±33
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	558±14	543±12	465±24	731±31	664±30	475±4

Таблиця 5.7 – Енергії активації E_a, розраховані згідно з методом Озави для характеристичних температур нанокристалізації T_1, T_{x1}, та T_2

Склад АМС	E_a, кДж/моль					
	I стадія кристалізації			II стадія кристалізації		
	T_1	T_{x1}	T_2	T_1	T_{x1}	T_2
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	246±44	245±5	234±43	419±3	408±7	384±9
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	612±7	580±5	359±26	700±14	622±34	613±53
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	598±27	595±28	432±7	630±47	622±37	609±45
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	612±4	575±16	367±3	889±47	868±3	745±33
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	572±14	557±12	479±24	747±31	681±30	492±4

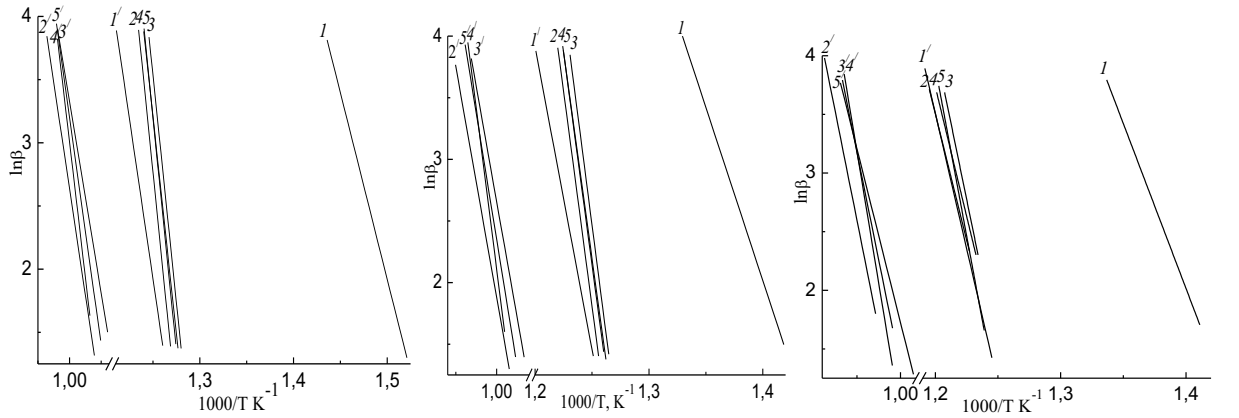
Таблиця 5.8 – Енергії активації E_a, розраховані згідно з методом Аугіса - Беннета для характеристичних температур нанокристалізації T_1, T_{x1}, та T_2

Склад АМС	E_a, кДж/моль					
	I стадія кристалізації			II стадія кристалізації		
	T_1	T_{x1}	T_2	T_1	T_{x1}	T_2
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	240±44	238±6	228±43	413±3	401±7	377±9
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	605±7	574±5	352±26	691±14	614±34	608±53
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	591±27	588±28	425±7	622±47	613±37	601±45
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	605±4	568±16	360±3	880±47	860±3	737±33
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	565±14	550±12	472±24	739±31	672±30	483±4



а *б* *в*

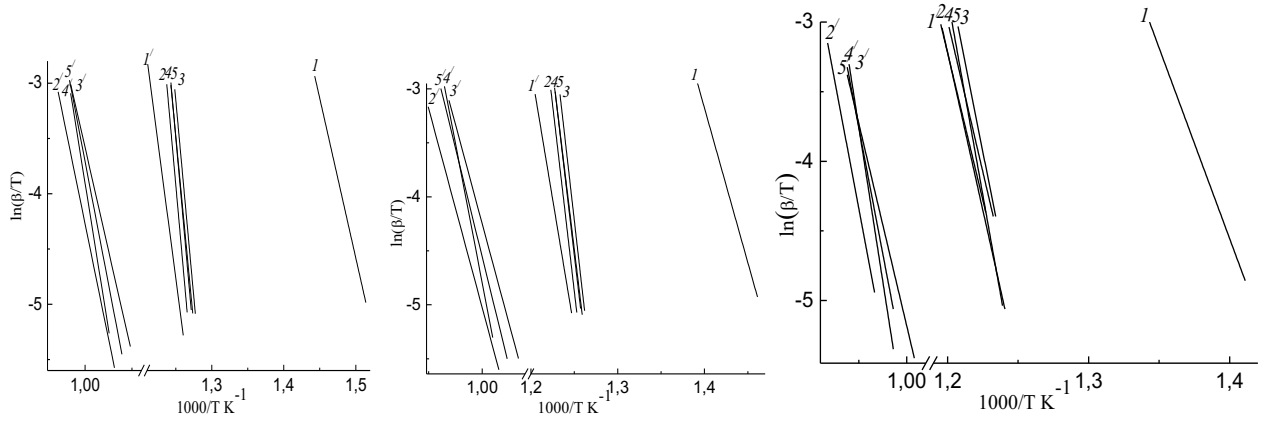
Рисунок 5.7 - Залежності Кіссінджера за характеристичних температур: T_1 (*а*), T_{x1} (*б*) та T_2 (*в*) для першої (*1–5*) та другої (*1′–5′*) стадій нанокристалізації АМС: *1, 1′* – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$; *2, 2′* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *3, 3′* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *4, 4′* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *5, 5′* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$



а *б* *в*

Рисунок 5.8 - Залежності Озави за характеристичних температур: T_1 (*а*), T_{x1} (*б*) та T_2 (*в*) для першої (*1–5*) та другої (*1′–5′*) стадій нанокристалізації АМС: *1, 1′* – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$; *2, 2′* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *3, 3′* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *4, 4′* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *5, 5′* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$

джера, Озави, а також модель Аугіса-Беннетта (див. розділ 2.2.1) Отримані кінетичні залежності, наведені на рис. 5.7–5.9, вказують на те, що кінетичні параметри послідовних стадій кристалізації за різних швидкостей нагріву залежать від природи РЗМ. Водночас прямолінійність отриманих залежностей свідчить про перший порядок реакції утворення нанокристалів α-Fe в аморфній матриці.



а *б* *в*

Рисунок 5.9 - Залежності Аугіса-Беннетта за характеристичних температур: T_1 (*а*), T_{x1} (*б*) та T_2 (*в*) для першої (*1–5*) та другої (*1′–5′*) стадій нанокристалізації АМС: *1, 1′* – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$; *2, 2′* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *3, 3′* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *4, 4′* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *5, 5′* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$

Значення E_a, розраховані за методом Кіссінджера (табл. 5.6), дещо менші порівняно з даними для тих же сплавів, отриманими за методом Озави (табл. 5.7) чи моделлю Аугіса-Беннетта (табл. 5.8). Відмінності між значеннями, одержаними трьома методами, становлять ~3–6 %. Подібні результати отримали автори праць [113-115] під час дослідження кінетики кристалізації АМС $Fe_{95}Si_5$, $Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10}$ і $Fe_{89,8}Ni_{1,5}Si_{5,2}B_3C_{0,5}$.

Заміна 2 ат. % заліза на РЗМ у базовому сплаві $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ призводить до збільшення енергії активації в 1,5–2,5 рази. Високі значення енергії активації свідчать про ускладнення процесів дифузії в аморфній матриці за наявності атомів Y, Gd, Tb чи Dy. За допомогою моделі Аугіса-Беннетта визначено частотний фактор (K_0) процесу кристалізації аморфних сплавів $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$, значення якого пропорційне кількості центрів кристалізації в аморфній матриці. Аналіз результатів, наведених у табл. 5.9, свідчить що легування базового АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ атомами РЗМ сприяє збільшенню кількості центрів кристалізації в аморфній матриці. Значення K_0 для досліджуваних сплавів за температури початку кристалізації (T_1) вище, ніж за температур T_{x1} та T_2 тобто зі збільшенням температури кількість зародків нанокристалів поступово зменшується. Водно-

час, отримані значення константи швидкості процесу кристалізації (*k)* для сплавів $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ є нижчі, ніж для сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, тобто легування базового АМС рідкісноземельними металами, збільшує їх стабільність до термообробки.

На рис. 5.10 показано графіки залежності α від T за різних швидкостей нагріву впродовж першої стадії кристалізації АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ і $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$. Усі криві мають S-подібну форму. Мініч та ін. [122] інтерпретували таку форму кривих як характерну для дифузійно-контрольованого процесу кристалізації.

Для того, щоб з'ясувати точні механізми росту кристалічної фази у сплавах, використано модель Матусіти [120, 121]. На рис. 5.11 наведено залежності $\ln[-\ln(1-\alpha)] = f(\ln\beta)$ за сталої температури для всіх досліджених сплавів. Залежності $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ від $1/T$ за постійної швидкості нагріву зразків АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ зображено на рис. 5.12. Модель Матусіта дає ко-

Таблиця 5.9 - Частотний фактор (k_0) та константа швидкості процесу нанокристалізації (k) за характеристичних температур T_1, T_{1x} та T_2 для першої та другої стадій нанокристалізації

Склад АМС	k_0, с$^{-1}$			$k\cdot10^2$, с$^{-1}$		
	T_1	T_{x1}	T_2	T_1	T_{x1}	T_2
I стадія кристалізації						
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	$6{,}42\cdot10^{16}$	$1{,}06\cdot10^{16}$	$4{,}74\cdot10^{14}$	2,03	1,43	1,51
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	$6{,}67\cdot10^{37}$	$2{,}18\cdot10^{35}$	$4{,}48\cdot10^{20}$	1,27	1,18	1,23
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	$1{,}76\cdot10^{37}$	$3{,}56\cdot10^{36}$	$3{,}22\cdot10^{25}$	1,32	1,10	1,26
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	$9{,}79\cdot10^{37}$	$1{,}26\cdot10^{35}$	$1{,}98\cdot10^{21}$	1,22	1,10	1,29
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	$2{,}42\cdot10^{35}$	$9{,}14\cdot10^{33}$	$2{,}37\cdot10^{28}$	1,26	1,19	1,22
II стадія кристалізації						
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	$7{,}56\cdot10^{24}$	$8{,}31\cdot10^{23}$	$1{,}77\cdot10^{22}$	1,20	1,23	1,22
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	$1{,}82\cdot10^{34}$	$7{,}32\cdot10^{29}$	$1{,}17\cdot10^{29}$	1,24	1,11	0,74
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	$8{,}27\cdot10^{30}$	$1{,}49\cdot10^{30}$	$9{,}34\cdot10^{28}$	0,86	0,98	0,72
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	$1{,}92\cdot10^{44}$	$6{,}52\cdot10^{42}$	$7{,}72\cdot10^{35}$	0,79	0,78	0,99
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	$9{,}76\cdot10^{36}$	$1{,}38\cdot10^{33}$	$9{,}95\cdot10^{22}$	1,00	1,09	1,46

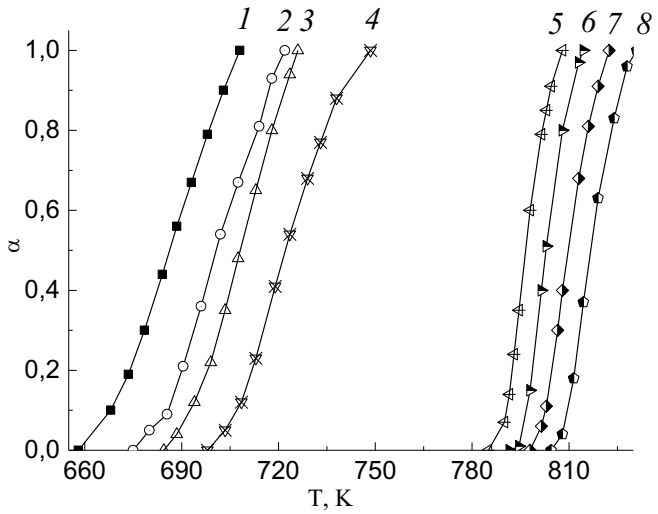


Рисунок 5.10 - Об'ємна частка кристалічної фази (α) як функція температури для АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ (*1–4*) і $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ (*5–8*) за швидкостей нагріву, К/хв: *1, 5* – 5; *2, 6* – 10; *3, 7* – 20; *4*, *8* – 40

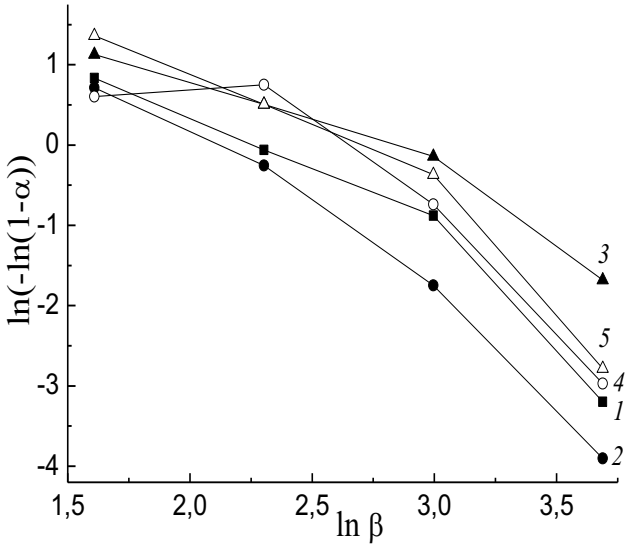


Рисунок 5.11 - Залежність ln [−ln (1−α)] від ln β за температур 703 (*1*) та 808 (*2–5*) К для АМС: *1* – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$; *2* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *3* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *4* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *5* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$

рисну інформацію про показник Аврамі і розмірність росту під час кристалізації АМС. На додаток до енергії активації, цим методом також можна оцінити механізм росту кристалічних фаз. Знайдені значення показника Аврамі (n_A) для базового АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ при 703 К становить 1,86, тоді як для $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ при 808 К – 2,21, 1,58, 1,76 та 1,92, відповідно.

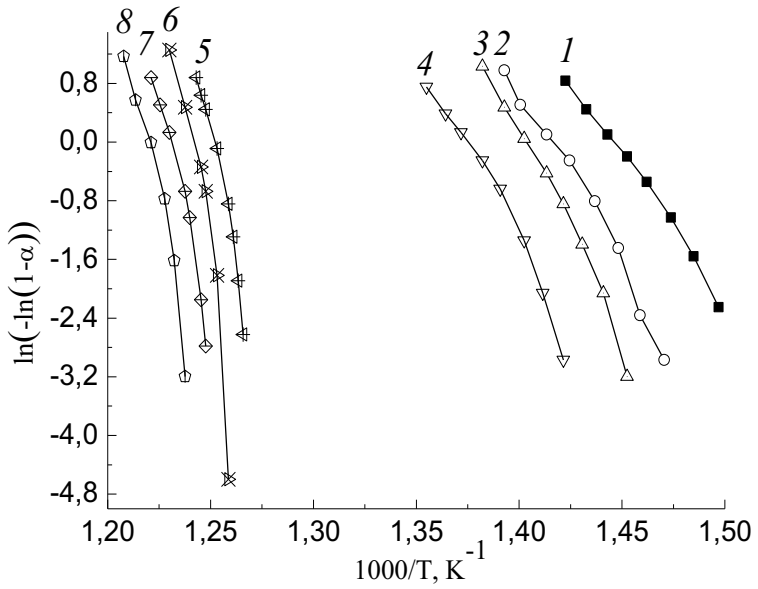


Рисунок 5.12 - Криві Матусіта для АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ (*1–4*) і $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ (*5–8*) за швидкостей нагріву, К/хв: *1, 5* – 5; *2, 6* – 10; *3, 7* – 20; *4, 8* – 40.

Середнє значення параметра росту отримане з нахилів прямих, наведених на рис. 5.12, дорівнює m=2, тобто процес кристалізації АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ ймовірно відбувається за двовимірним механізмом. Параметр p дорівнює 0,5, що свідчить про є параболічний ріст кристалів, коли кристалізація сплавів протікає в дифузійній області. Виходячи з рівняння 1.22, значення параметра швидкості нуклеації є <1, а отже під час нанокристалізації ймовірним є зменшення швидкості нуклеації АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy) [199, 216–221].

5.3 Х-променевий аналіз процесів структурування АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy) [416, 417]

Дослідженням аналізу змін структури під час відпалу аморфних магнітних сплавів типу Fe–B–X, а саме $Fe_{76}B_{22}X_2$ (X ≡ Cr, Zr, Nb) [67], $Fe_{80}B_{14}Nb_6$ [96], $Fe_{81}B_{14}Nb_5$ [97], $Fe_{86-x}B_{14}Nb_x$ [53], $Fe_{76}B_{22}Nb_2$ [101] тощо, проводять протягом багатьох років. Однак не було опубліковано праць, в яких описано вплив легування такими елементами як Y, Gd, Dy та Tb на процеси кристалізації в однакових температурних режимах. Тож в цьому розділі описано отримані нами

результати щодо впливу легуючих додатків на розміри нанокристалів при відпалі за температур першого етапу кристалізації за використання Х-променевого фазового аналізу. Слід зазначити, що при цьому було виявлено певні тенденції та закономірності, які характеризують спільні для всієї групи сплавів Fe–B–Nb структурні зміни. Тож в цьому розділі наведено результати, отримані на прикладі одного з аналізованих сплавів, а саме $Fe_{84}Nb_2B_{14}$.

Х-променеві дифрактограми зразків вихідного сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, а також його після їх відпалу в інтервалі температур 420–1025 К, наведено на рис. 5.13. Дифрактограми, отримані за методикою вимірювань Брегга-Брентано, свідчать, що поступова кристалізація АМС починається за T≈745 К, тоді як за T≤680 К зміни структури практично відсутні. Водночас підвищення температури відпалу до 1025 К призводить до повної кристалізації зразка (рис. 5.13, *г*). Зафік-

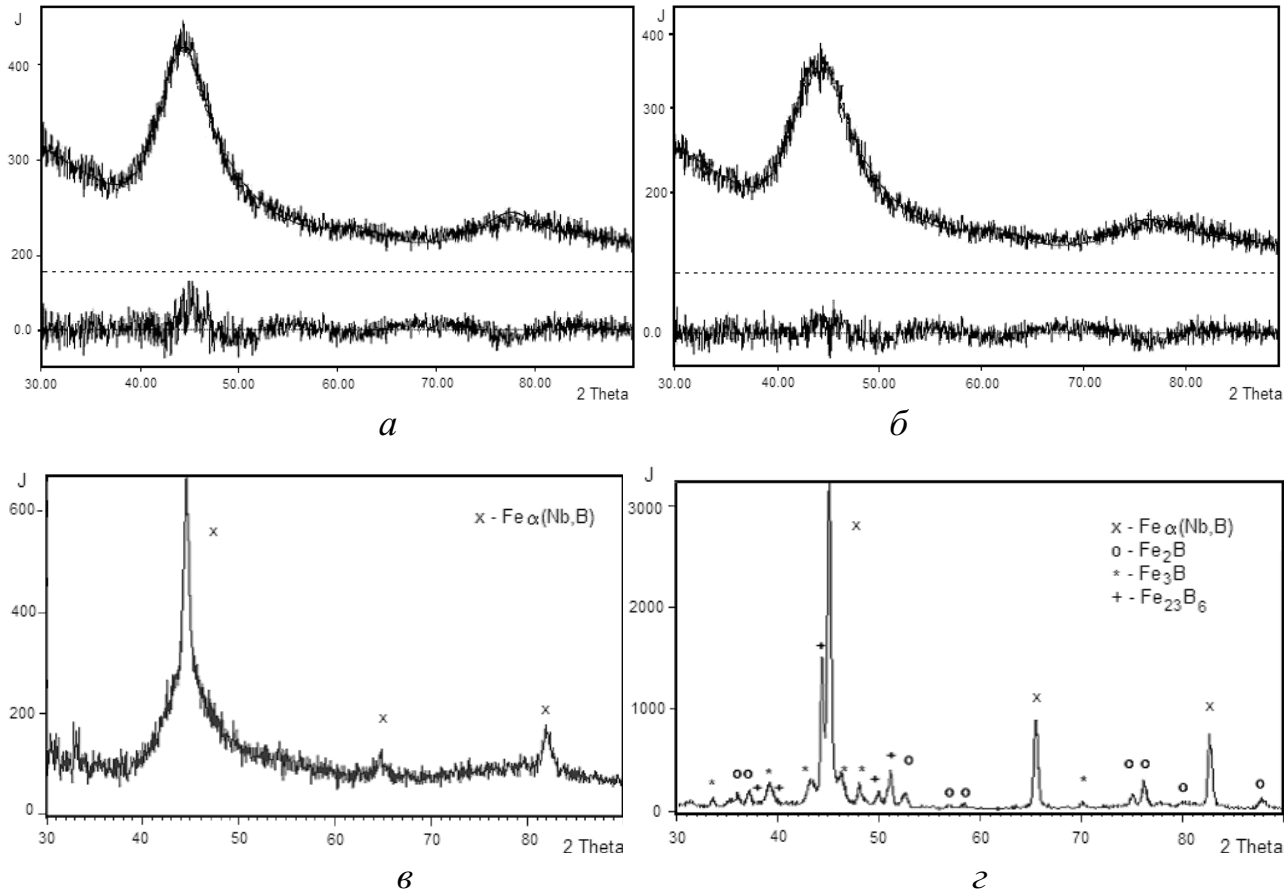


Рисунок 5.13 – Х-променеві дифрактограми вихідного (*а*) та відпаленого (*б–г*) АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$. Тривалість відпалу 1 год за температур, К: 680 (*б*), 745 (*в*) та 1025 (*г*).

совано, що в результаті відпалу утворюються насамперед кристали твердого розчину α-Fe(Nb, B) (рис. 5.13, *в* та *г*), розміри яких було визначено методом Вільямсона-Холла [64]. Результати, наведені на рис. 5.14, свідчать, що за температур відпалу ≤880 К, розмір кристалітів твердого розчину α-Fe(Nb, B) становить лише 11,0–15,0 нм. Зі зростанням температури розміри кристалітів експоненціально збільшуються, досягаючи величини понад 100,0 нм за температури відпалу 1025 К. Більше того, за цієї температури поряд з утворенням фази твердого розчину зафіксовано виділення кристалітів трьох боридів заліза, саме Fe_2B, Fe_3B та $Fe_{23}B_6$ (рис. 5.13, *г*).

Часткова заміна заліза на 2 ат. % РЗМ приводить до різкого підвищення температури структурних перетворень в АМС на основі заліза, що вже було відмічено вище та пов'язано з великими розмірами атомів РЗМ, які змінюють дифузійні характеристики процесу кристалізації [417]. На рис. 5.15 наведено результати Х-променевого аналізу, отримані для зразків легованих РЗМ, нагрітих до 850 К, зі швидкістю 10 К/хв, тобто після першої стадії кристалізації згідно з результатами ДСК. У цьому випадку на дифрактограмі ідентифіковано рефлекси, які відповідають виділенню нанокристалічного заліза та, подібно як і для вихідного АМС, бориду заліза $Fe_{23}B_6$. Узагальнені результати щодо ідентифікованих кристалічних фаз, які виникають під час першої стадії криста-

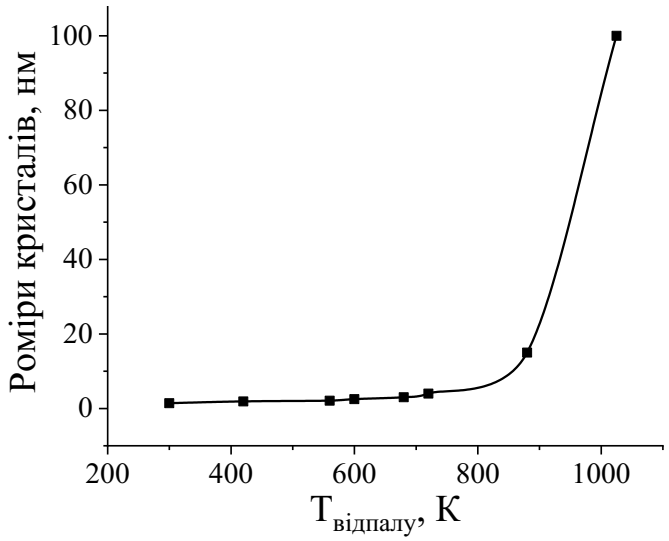


Рисунок 5.14 - Розміри кристалітів твердого розчину α-Fe (Nb, B) в АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ залежно від температури відпалу тривалістю 1 год

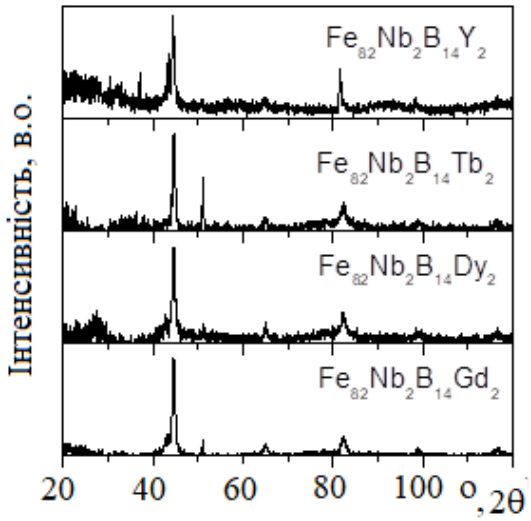


Рисунок 5.15 – Х-променеві дифрактограми АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy) після першого етапу кристалізації при нагріванні до 850 К з швидкістю 10 К/хв

Таблиця 5.10 – Ідентифіковані кристалічні фази та середній діаметр кристалітів, визначені за результатами дифрактометричних досліджень АМС, нагрітих до характеристичної температури T_2 (див. табл. 5.5) з швидкістю 10 К/хв

Сплав	T_2, К	Фаза	$d \pm 1$, нм
$Fe_{82}Nb_4B_{14}$	722	α-Fe(Nb, B)	11
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	815	α-Fe + $Fe_{23}B_6$	19
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	810	α-Fe + $Fe_{23}B_6$	15
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	811	α-Fe + $Fe_{23}B_6$	17
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	814	α-Fe + $Fe_{23}B_6$	15

лізації, та середні розміри кристалітів, визначені стандартним методом Рітвельда [12, 13], наведено у таблиці 5.10.

На рис. 5.16 представлено HRTEM-зображення базового АМС $Fe_{82}Nb_4B_{14}$ та сплаву АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ після їх нагрівання до 720 та 850 К зі швидкістю нагріву β = 10 К/хв, відповідно (тобто після першої стадії кристалізації). Для інших зразків HRTEM-зображення були подібними. Отримані після обробки цих зображень розміри нанокристалів добре узгоджуються з середніми розмірами, визначеними за результатами з дифрактометричних досліджень (табл. 5.10).

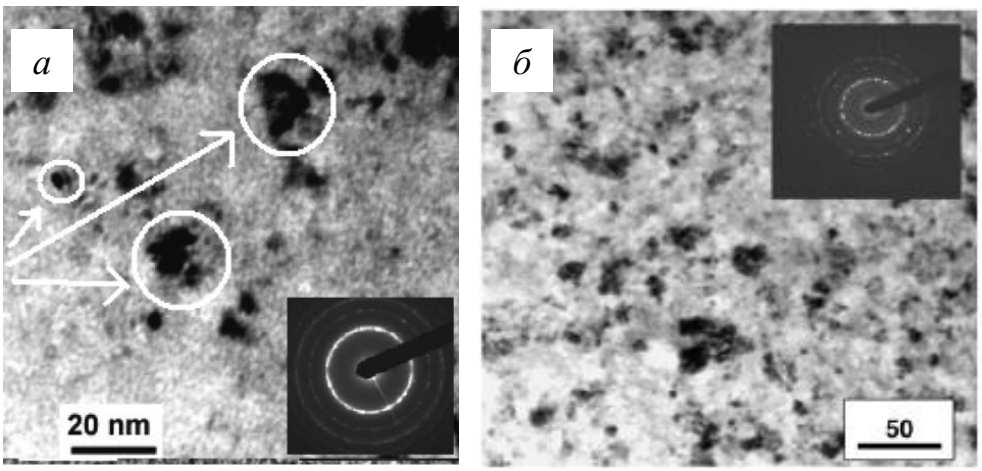


Рисунок 5.16 - HRTEM зображення АМС $Fe_{82}Nb_4B_{14}$ (*а*) та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ (*б*) після їх нагрівання зі швидкістю 10 К/хв до 720 та 850 К, відповідно.

5.4 Дослідження морфології поверхні АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy) методом АСМ [418–420]

Унаслідок термічного відпалу аморфних сплавів параметри вихідної шорсткості [174] і, як результат, фізико-хімічні властивості аморфних та нанокристалізованих матеріалів можуть суттєво змінюватися [175, 176]. Цьому може бути декілька причин, серед яких основною є релаксаційні процеси в аморфному зразку, які супроводжуються процесами розвитку і трансформації кластерів, сегрегацією елементів у приповерхневій області, що призводить до хімічної неоднорідності складу і зумовлює зміну електронної структури і властивостей поверхні. За технологією отримання стрічок АМС розрізняють контактну і зовнішню поверхню, які відрізняються рельєфом, рівнем структурованості та фізико-хімічними властивостями [196–198]. Тому морфологію поверхні АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ методом атомно-силової мікроскопії досліджено нами для обох боків стрічки [199].

На рис. 5.17 наведено нанорельєф контактних поверхонь вихідних, відпалених протягом години на повітрі та у вакуумі зразків сплавів $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$. Відпал здійснювали за температур, які відповідають на ДСК-кривих піку першої стадії кристалізації (T_{x1}, табл. 5.5), а саме 696 та 798 К для базового сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ та РЗМ-легованих аналогів, відповідно. Поверхня досліджених АМС

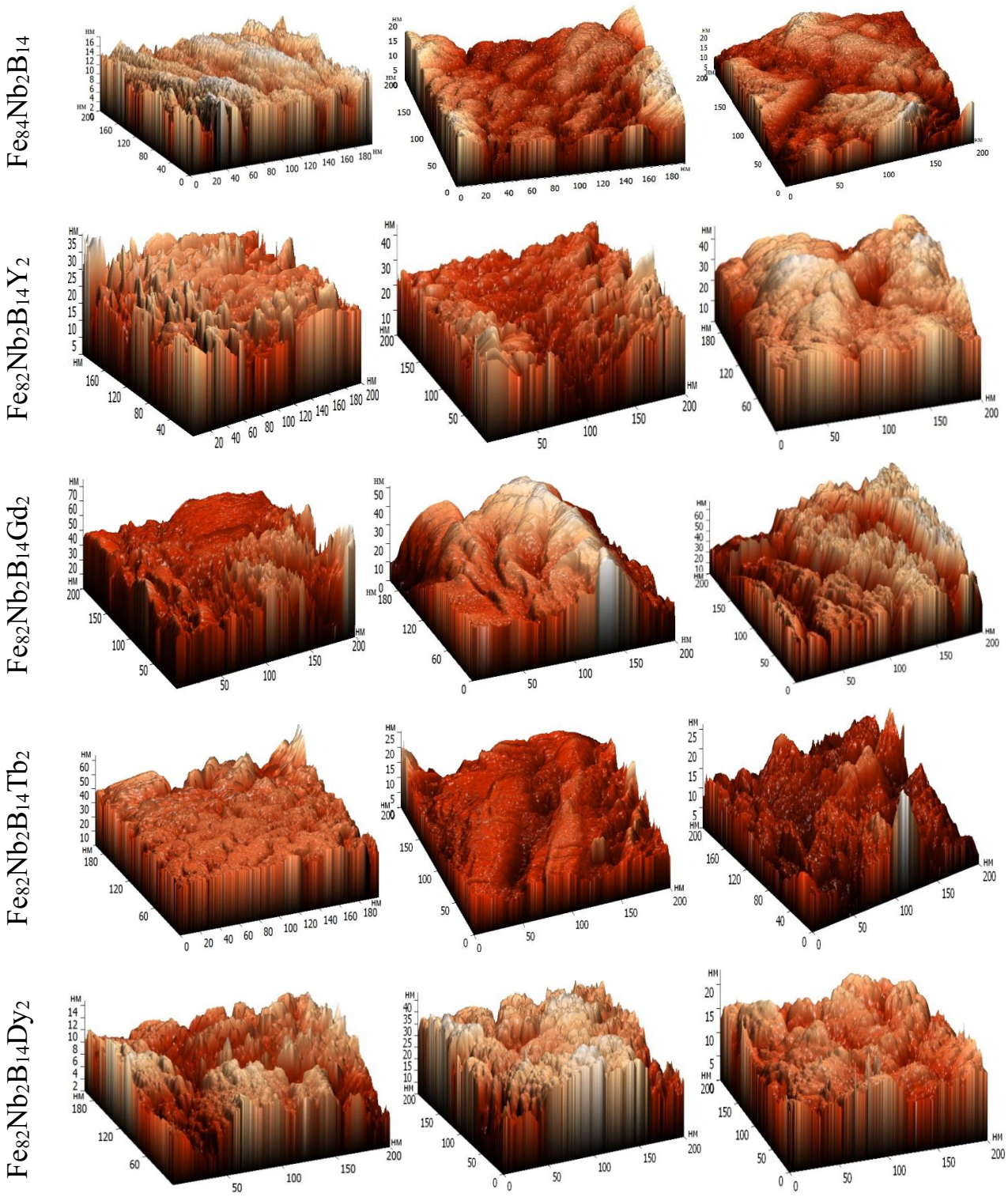
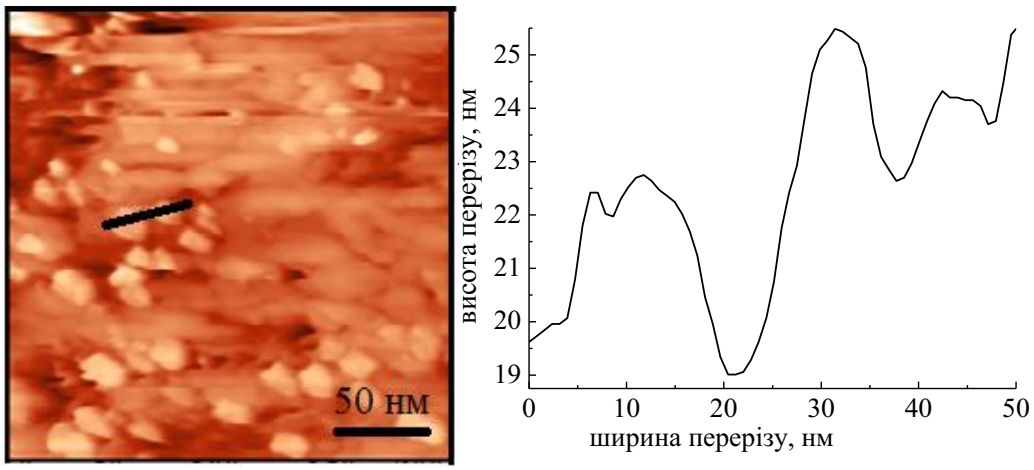


Рисунок 5.17 - 3D-зображення рельєфу контактної поверхні АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$, отримані методом АСМ: *а* – вихідні зразки; *б* і *в* – відпалені в атмосфері повітря та у вакуумі, відповідно. Тривалість відпалу 1 год; температура відпалу - 696 та 798 К для базового сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ та РЗМ-легованих аналогів, відповідно



а *б*

Рисунок 5.18 – (*а*) 2D-зображення контактної поверхні вихідного АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; (*б*) профіль вертикального перерізу довжиною 50 нм вздовж виділеного на рис. *а* відрізка

суттєво змінюється в результаті термообробки. Зокрема поверхні вихідних зразків сплавів (рис. 5.17, *а*) мають розвинутий рельєф, вкритий зернами різної форми та висоти. Як приклад, на рис. 5.18, *а* наведено 2D-зображення контактної поверхні вихідного зразка АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$. Поверхня вихідного АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ досить неоднорідна, на ній помітні зерна діаметром ~20–23 нм, які, очевидно, відображають скупчення поверхневих оксидів. Аналіз вертикального перерізу зразка (рис. 5.18, *б*) вздовж лінії, позначеної практично в центрі рис. рис. 5.18, *а*, показує, що зерна мають форму півсфери, діаметр основи яких та висота практично однакові (20–26 нм).

Відпал АМС протягом години у вакуумі спричинює ущільнення та диспергування частинок поверхневих шарів. Водночас, зміна морфології поверхні сплавів унаслідок відпалу на повітрі зумовлена не тільки процесами нанокристалізації, але й високотемпературним окисненням поверхні [200]. Зокрема на рис. 5.19 наведено профілі вертикальних перерізів контактних поверхонь вихідного та відпалених зразків АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, здійснені вздовж ліній паралельних осі абсцис за значень ординати 50, 100, 150 та 200 нм (див. рис. 5.17). Відхилення різниці “підвищення–заглиблення” на площі зразків 200 нм × 200 нм не перевищують 6–15 нм як у випадку вихідних, так і відпалених поверхонь, що

характерно для АМС. Тож для подальшого аналізу впливу зовнішніх чинників на стан поверхні РЗМ-легованих сплавів Fe–Nb–B розглядали лише переріз при значенні ординати 100 нм, тобто по центру отриманого зображення.

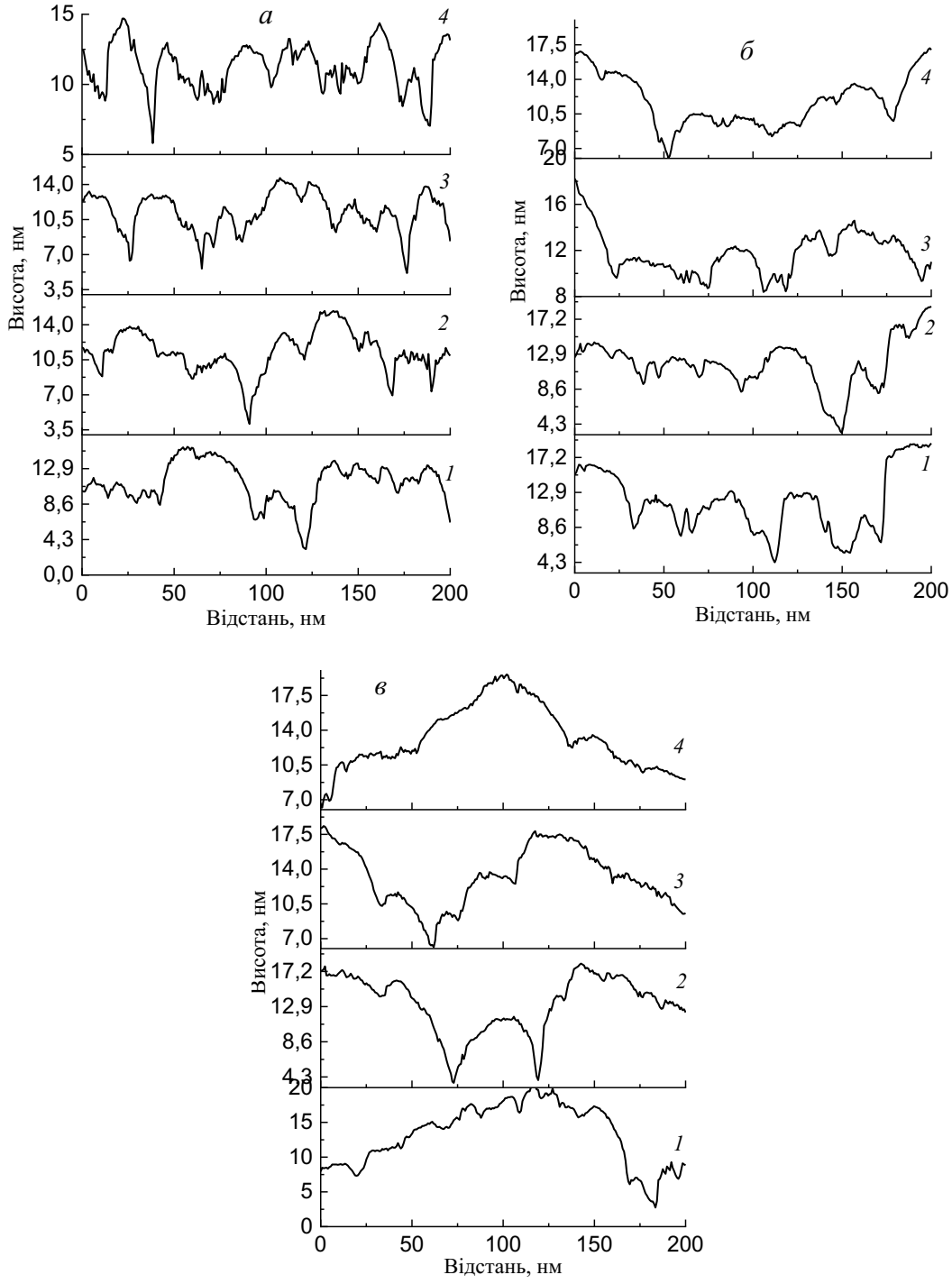


Рисунок 5.19 **-** Профілі вертикальних перерізів 3D АСМ-зображень (див. рис. 5.17) контактної поверхні вихідних (*а*) та відпалених (*б* – у повітрі; *в* – у вакуумі) зразків АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ вздовж ліній паралельних осі абсцис за значень ординати, нм: *1* – 50; *2* – 100; *3* – 150; *4* – 200

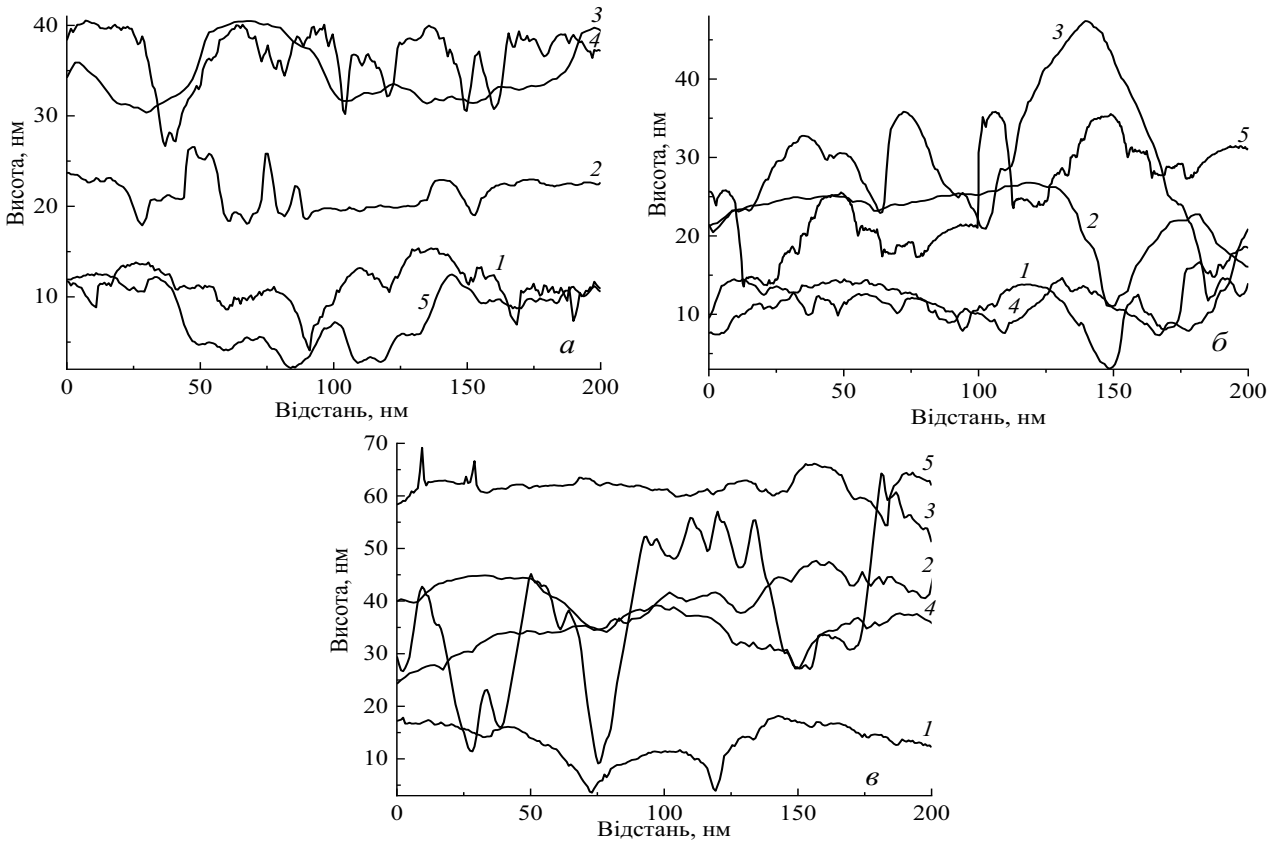


Рисунок 5.20 - Профілі вертикальних перерізів 3D АСМ-зображень (паралельно осі абсцис за значень ординати 100 нм, див. рис. 5.17) контактної поверхні вихідних (*а*) та відпалених (*б* – у повітрі; *в* – у вакуумі) досліджуваних зразків АМС: *1* – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$; *2* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *3* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *4* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *5* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$

На рис. 5.20 наведено такі вертикальні перерізи 3D-зображень контактних поверхонь (див. рис. 5.17) досліджуваних АМС. Їх аналіз показує, що, зокрема, відпал АМС легованого 2 ат. % Y спричиняє доокиснення та ущільнення поверхневих шарів в результаті їх спікання. Найбільший вплив на морфологію поверхні АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ чинить одногодинний відпал у повітрі, коли висота перерізу АМС різко зменшується від 40 до 10 нм (рис. 5.20, *а, б,* крива 4). Водночас, мікрорельєф АМС легованого Gd внаслідок відпалу у повітрі, і, особливо, у вакуумі, характеризується нерівностями з найпомітнішими перепадами висот - від 9 до 65 нм, порівняно з вихідним зразком.

Рельєф зовнішньої поверхні (рис. 5.21) суттєво відрізняється від контактної (рис. 5.17). У випадку вихідних сплавів вона є малорозвинутою з рівномірно

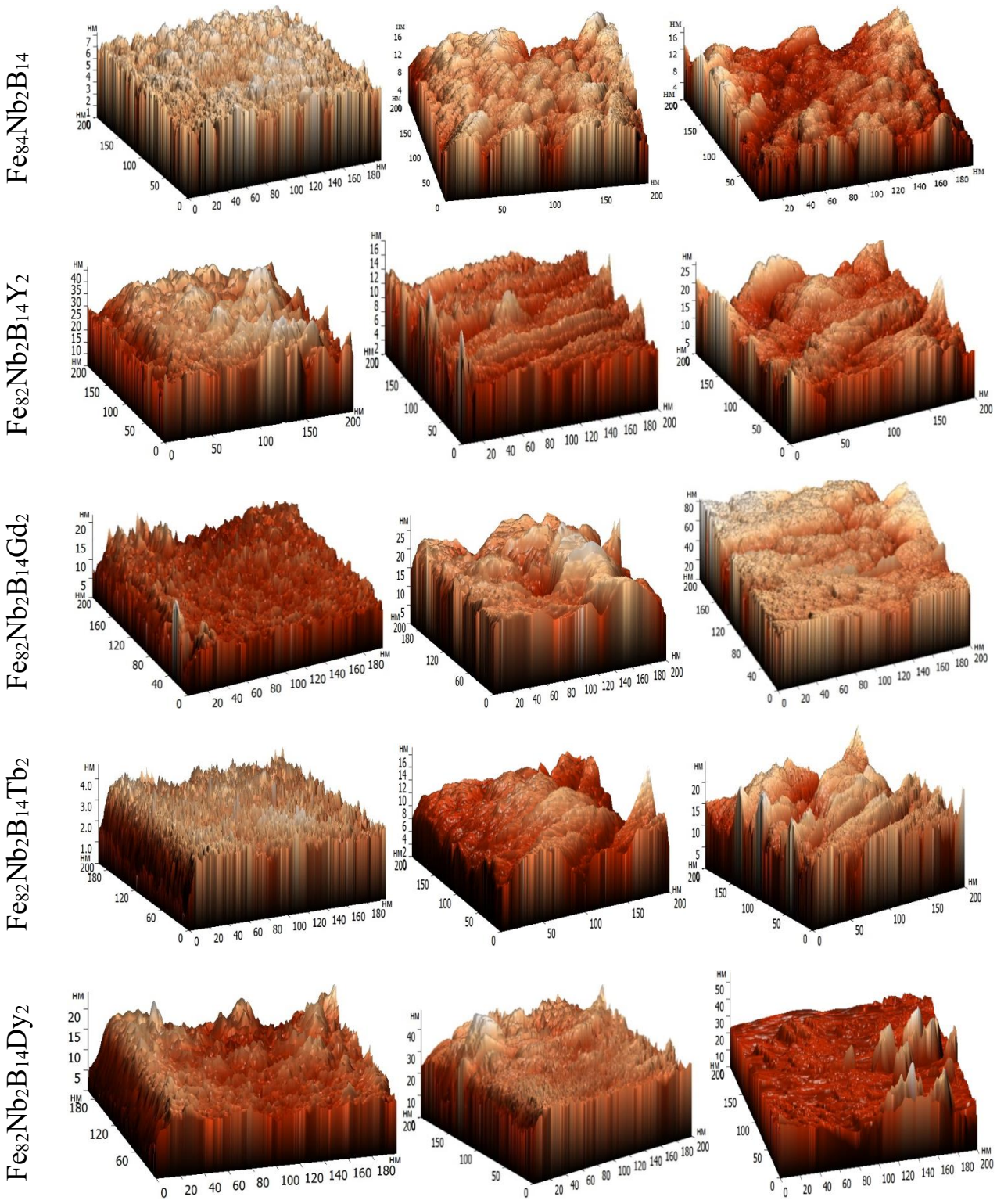


Рисунок 5.21 - 3D-зображення рельєфу зовнішньої поверхні АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$, отримані методом АСМ: *а* – вихідні зразки; відпалені: *б* і *в* – відпалені в атмосфері повітря та у вакуумі, відповідно. Тривалість відпалу 1 год; температура відпалу - 696 та 798 К для базового сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ та РЗМ-легованих аналогів, відповідно.

розподіленими по поверхні напівсферичними наноутвореннями. Такі особливості морфології зумовлені дещо швидшою дифузією атомів у зовнішніх приповерхневих шарах стрічки АМС внаслідок повільнішого охолодження, а також відсутністю впливу поверхні охолоджувального елемента, яка формує рельєфні дефекти на контактній стороні стрічки. Аналіз 3D-зображення поверхонь АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ та РЗМ-легованих зразків свідчить, що зовнішня поверхня (рис. 5.21) сплавів менш стабілізована і помітніше змінюється внаслідок відпалу порівняно з контактною (рис. 5.17). При цьому відпал як у повітрі, так й у вакуумі приводить до агломерації поверхневих наноутворень. Детальнішу інформацію щодо впливу відпалу за різних умов на морфологію поверхні легованих сплавів можна отримати з рис. 5.22, де наведено профілі вертикальних перерізів 3D-зображень зовнішніх поверхонь досліджуваних АМС. Зокрема, найбільші перепади висот простежуються у випадку поверхні сплаву, легованого 2 ат.% Gd (рис. 5.22, *в,* профіль *3*) для відпаленого у вакуумі АМС.

Для об'єктивнішого аналізу даних, отриманих методом АСМ (рис. 5.17 та 5.21), за допомогою програми Nova (див. Розділ 2.2.6) визначено основні параметри шорсткості контактної та зовнішньої поверхонь АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$, а саме: середньо-арифметична висота R_a; середньо-квадратична висота R_q; параметр асиметрії R_{sk}; коефіцієнт надлишку R_{ka} та максимальна різниця між підвищеннями та заглибленнями по десяти точках R_{10z}. Результати, згруповані у табл. 5.11, підтверджують попередні висновки про те, що середня висота R_a піків контактного боку усіх вихідних сплавів (подібно як параметри R_q та R_{10z}) є суттєво вищою порівняно із зовнішнім боком. При цьому максимальна відмінність спостерігається для Tb-легованого АМС, для якого відношення параметрів R_a зовнішнього та контактного боків становить > 8, тоді як для решти сплавів – лише 4–6. Невідпалений базовий сплав має найменші значення параметрів шорсткості, тобто є найгладкішим. Водночас максимальним значенням середньої висоти піків характеризується Gd-легований сплав, параметр R_a якого є удвічі вищим порівняно з рештою зразків. Незалежно від умов, відпал призводить до збільшення параметрів шорсткості обох сторін

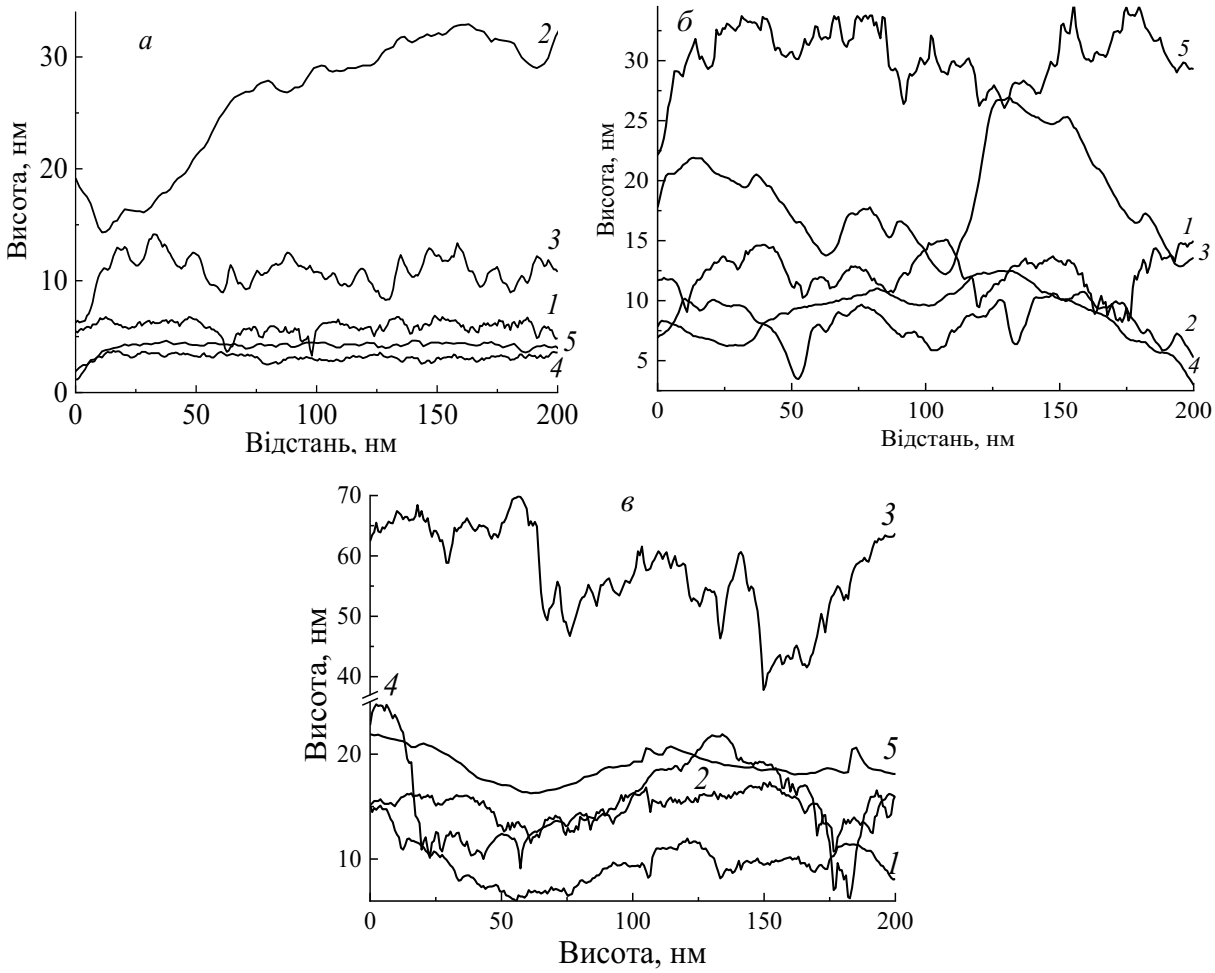


Рисунок 5.22 **-** Профілі вертикальних перерізів 3D АСМ-зображень (паралельно осі абсцис за значень ординати 100 нм, див. рис. 5.17) зовнішньої поверхні вихідних (*а*) та відпалених (*б* – у повітрі; *в* – у вакуумі) досліджуваних зразків АМС: *1* – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$; *2* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *3* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *4* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *5* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$

зразків (табл. 5.11). При цьому R_a та R_q зростають в результаті відпалу неоднаково для різних боків АМС-стрічок. Зокрема, якщо для контактного боку середня висота піків зростає у 1,5–2 рази, то для зовнішнього – у 6–8 разів залежно від умов термообробки та складу АМС, що свідчить про вищу ступінь модифікації саме цієї сторони сплаву в результаті відпалу.

Параметр асиметрії для більшості зразків є від’ємним та не змінює знак внаслідок одногодинного відпалу за температури першої стадії кристалізації, що свідчить про відсутність значних структурних перебудов. Профіль з від’ємним параметром асиметрії характеризується переважанням впадин над виступа-

Таблиця 5.11 - Параметри шорсткості контактної (*к*) та зовнішньої (*з*) поверхонь вихідних та відпалених сплавів системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (температура відпалу базового АМС – 696, решти - 798 К; тривалість відпалу – 1 год)

Склад сплаву	Поверхня	R_a, нм	R_q, нм	R_{sk}	R_{ka}	R_{10z}, нм
Вихідні зразки						
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	*к*	1,67	2,12	–0,71	0,92	8,07
	з	0,48	0,63	–0,98	2,37	4,25
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	*к*	2,61	3,43	–0,46	1,55	17,74
	з	0,43	0,53	–0,37	0,07	2,15
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	*к*	5,11	7,36	–0,42	3,00	37,30
	з	1,21	1,63	–0,30	3,03	11,00
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	*к*	2,58	4,03	–1,74	12,13	32,03
	з	0,32	0,47	–1,95	7,62	2,37
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	*к*	1,98	2,42	–0,36	0,32	47,30
	з	0,32	0,45	–0,65	7,73	3,97
Відпалені у атмосфері повітря						
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	*к*	2,16	2,78	0,26	0,23	10,73
	з	1,32	1,68	–0,54	0,94	9,31
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	*к*	3,76	5,03	–0,58	1,55	22,25
	з	1,33	1,69	–0,40	0,59	8,16
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	*к*	6,84	8,98	–0,32	0,04	25,56
	з	2,40	3,25	–0,49	1,43	14,60
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	*к*	3,15	4,05	–0,81	0,69	14,00
	з	1,54	1,97	–0,41	0,40	8,66
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	*к*	3,09	4,66	–0,60	2,75	17,83
	з	1,90	2,86	1,91	18,23	27,04
Відпалені у вакуумі						
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	*к*	2,68	3,34	–0,22	0,07	12,06
	з	1,61	2,00	0,10	-0,06	8,68
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	*к*	3,92	5,25	–1,10	5,22	29,31
	з	1,91	2,57	–0,21	1,33	12,92
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	*к*	10,42	12,58	–0,33	–0,63	33,85
	з	8,27	11,63	–1,39	3,18	41,22
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	*к*	4,41	5,71	–0,50	0,61	27,69
	з	2,45	3,10	–0,62	0,55	12,63
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	*к*	3,16	5,19	–1,63	19,17	50,13
	з	2,99	4,37	–1,16	5,45	24,59

ючими елементами на фоні гладкої поверхні. Виключенням є лише базовий сплав $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ для якого параметр R_{sk} змінює знак в результаті відпалу як у вакуумі, так і в атмосфері повітря, а також Dy-легований АМС після відпалу на повітрі. Тож саме для цих зразків переважають виступаючі елементи на фоні гладкої поверхні. Водночас, максимальне значення параметра симетрії (контактний бік) для вихідних сплавів характерне для АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ (R_{sk} = –1,74), тоді як після відпалу в атмосфері повітря та у вакуумі – для Tb- (R_{sk} = –0,81) та Dy-легованих (R_{sk} = –1,63) АМС, відповідно. Найбільша різниця між висотою піків та глибиною впадин для контактного боку вихідних сплавів простежується для Dy- та Gd-легованих АМС (R_z = 47,3 та 37,3 нм, відповідно), тоді як зовнішня сторона для всіх сплавів є гладкішою (R_z = 2–11 нм). Результатом відпалу в атмосфері повітря є суттєве зменшення величини R_z для контактної сторони Gd-, Tb- та Dy-легованих сплавів, тоді як для зовнішнього боку цей параметр зростає у 1,5–4, і, навіть у 6 разів (АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$).

Водночас при відпалі у вакуумі суттєва зміна (збільшення) величини параметра R_{10z} має місце лише для зовнішньої сторони зразків, тоді як для контактної дані зміни є порівняно незначними. Очевидно, що такі відмінності пов’язані з особливостями технології з особливостями технології отримання АМС-стрічок, що призводить до суттєвої різниці у товщині та складі поверхневих оксидних шарів, які утворюються на різних сторонах зразків під час їхнього контакту з оточуючим середовищем.

Коефіцієнт надлишку R_{ka}, який є мірою різкості (гостроти) профілю шорсткості зразків, для більшості вихідних зразків становить $R_{ka} \leq 3$, тобто переважають виступи та заглиблення з заокругленими вершинами. Виключенням знову ж таки є Tb-легований АМС, для якого значення R_{ka} становить 12,12 та 7,62 для контактного та зовнішнього боків зразка, відповідно, що характеризує значно вищі та гостріші максимуми профілю поверхні. Відпал в атмосфері повітря головно призводить до зменшення величини R_{ka}, а значить до зменшення висот максимумів та заокруглення їх вершин. Водночас результати відпалу у вакуумі є не такі однозначні. Зокрема, для Y- та Dy- легованих АМС спосте-

рігається збільшення величини параметра R_{ka}, тобто, профіль шорсткості цих зразків загострюється.

Розподіл зерен за розмірами отримано для площі поверхні АМС 200 нм × 200 нм (рис. 5.23 та 5.24). Легування та відпал у різних умовах помітно змінює дану характеристику зерен. Наприклад, для контактного боку вихідних зразків досліджених АМС мінімальний розмір зерен (в межах 5–15 нм) простежується для базового та Dy-легованого сплавів (рис. 5.23, криві *1* та *3*), тоді як для Gd-

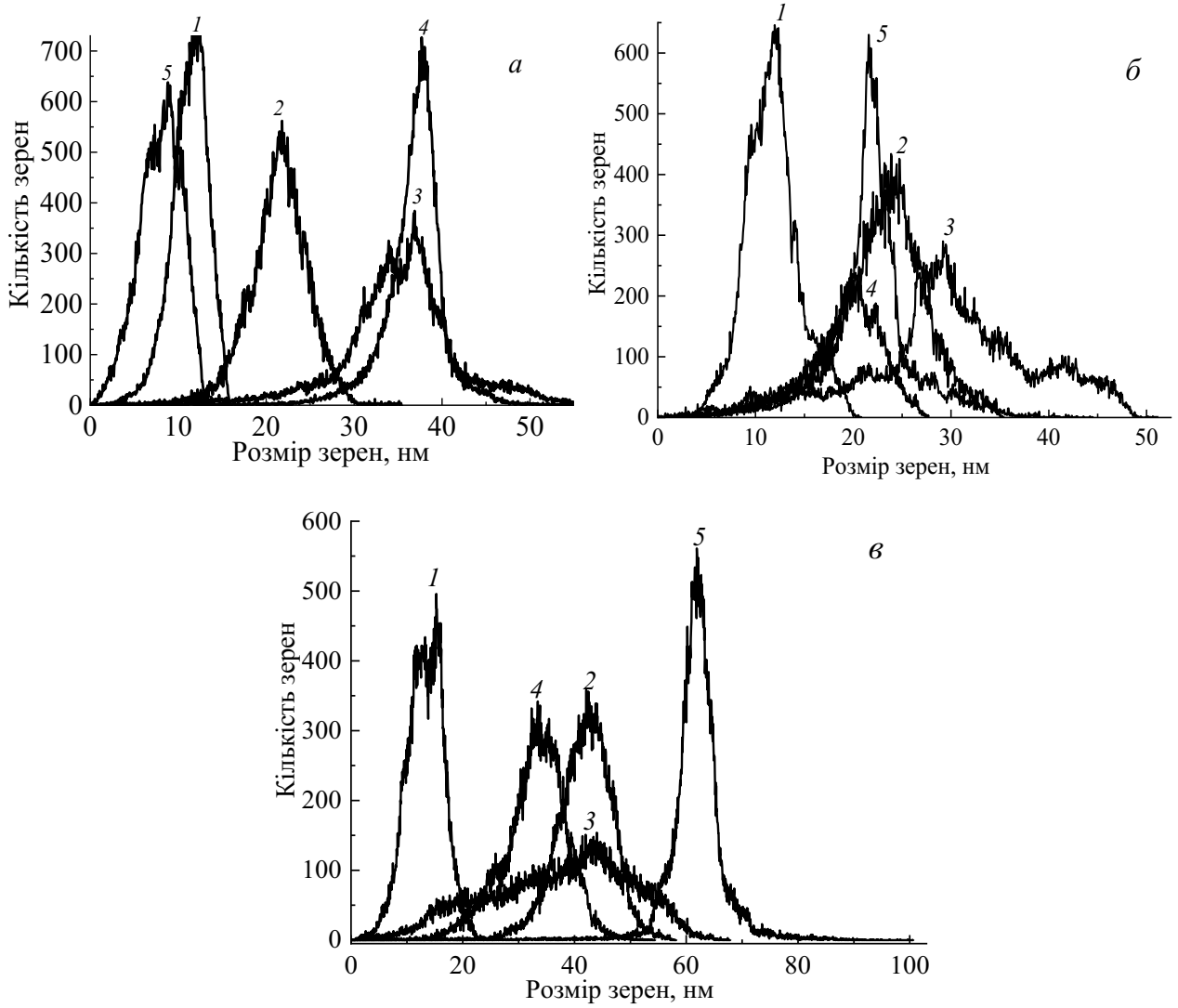


Рисунок 5.23 - Розподіл зерен за розмірами на контактній поверхні вихідних *(а)* та відпалених протягом 1 год за температур першого максимуму кристалізації (*б* – у повітрі; *в* – у вакуумі) зразків АМС площею 200 нм × 200нм: *1* – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$; *2* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *3* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *4* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *5* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$

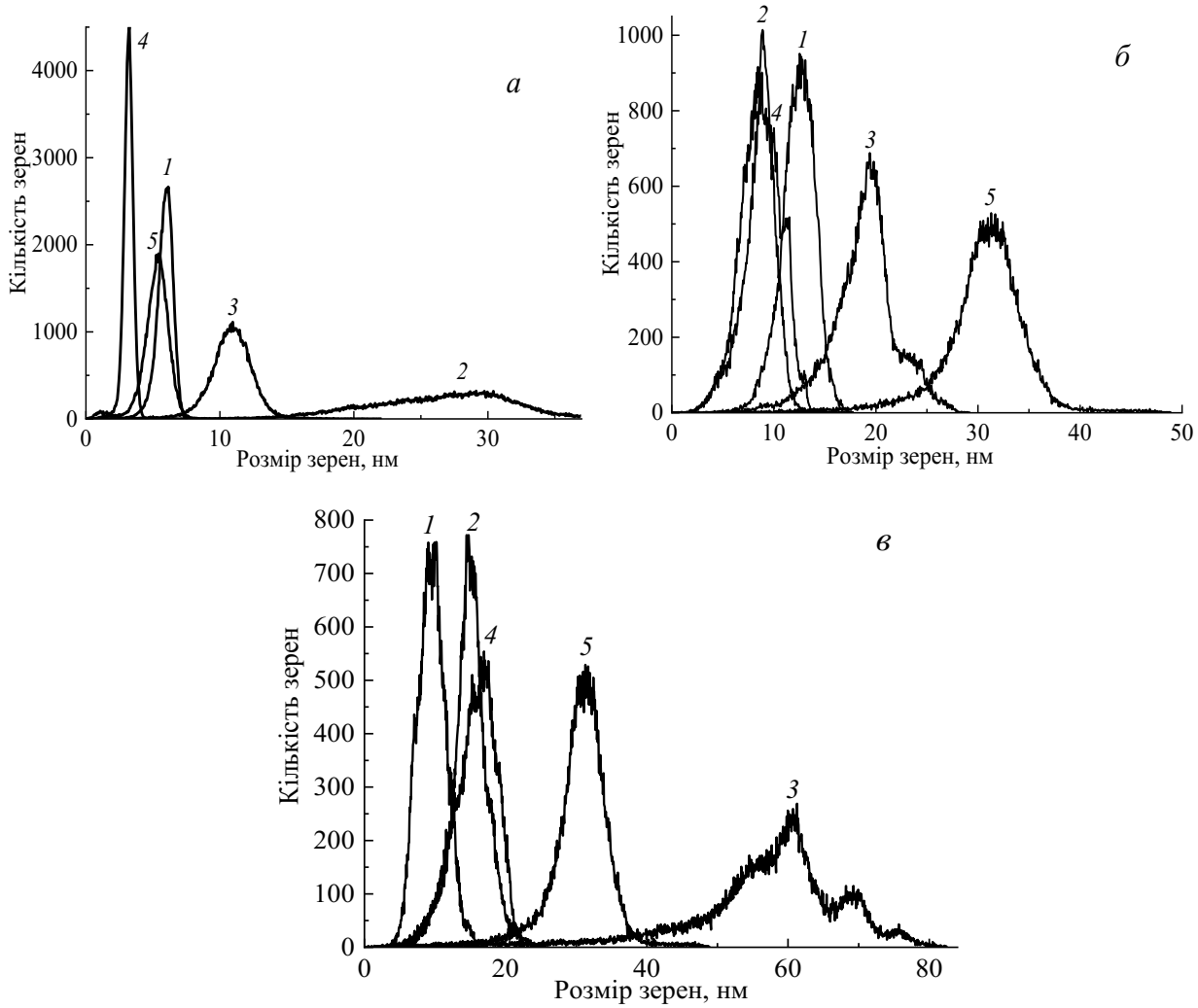


Рисунок 5.24 - Розподіл зерен за розмірами на зовнішній поверхні вихідних *(а)* та відпалених протягом 1 год за температур першого максимуму кристалізації (*б* – у повітрі; *в* – у вакуумі) зразків АМС площею 200 нм × 200нм: *1* – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$; *2* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *3* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *4* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *5* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$

та Tb-легованих розмір зерен знаходиться в інтервалі 25–47 нм. Кількість зерен є практично однаковою незалежно від складу АМС і складає ~600–700 зерен. Як свідчить рис. 5.23, *б* та *в*, відпал (незалежно від умов) загалом незначно зменшує кількість зерен на поверхні, проте суттєво змінює їх розмір. Виключенням є лише базовий сплав $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, для якого розмір частинок не змінюється, проте крива розподілу набуває чіткіше вираженого бімодального характеру, що свідчить про найбільшу термічну стабільність його поверхні порівняно з іншими сплавами.

Відпал в атмосфері повітря практично вдвічі збільшує розмір гранул на поверхні Dy-легованого АМС до 15–30 нм (рис. 5.23, *а* та *б*, криві *5*). Така ж тенденція простежується для сплаву легованого ітрієм (рис. 5.23, *а* та *б*, криві *2*), середні розміри гранул якого зростають від 22 до 25 нм. Водночас розмір гранул Gd- та Tb-легованих АМС (рис. 5.23, *а* та *б*, криві *3*, *4*, відповідно) в результаті відпалу в атмосфері кисню зменшуються. Проте, якщо для сплаву $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ середній розмір гранул зменшується з 37 до 30 нм, то для Y-легованого АМС - від 39 до 22 нм. Більше того, на відміну від інших зразків, кількість гранул на поверхні Tb-легованого АМС суттєво зменшується, а саме від 700 до 270 (для найбільш ймовірного розміру гранул). А отже, саме сплави $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ є найбільш реакційноздатними щодо модифікації їхньої поверхні шляхом відпалу в атмосфері повітря.

Якщо зміни щодо кількості та розміру зерен на поверхні АМС під час відпалу в атмосфері повітря пов’язані з доокисненням поверхні зразків (потовщення, ущільнення захисного оксидного шару), то результатом відпалу у вакуумі є головно зміни структури поверхневих утворень, а саме їх кристалізація. Порівняння рис. 5.23, *а* та *в*, свідчать, що найсуттєвіші зміни під час відпалу у вакуумі простежуються для Dy-легованого АМС (крива *5*). При незначному зменшенні кількості зерен (на > 10 %), їхні розміри зростають більш як удвічі порівняно з відпалом в атмосфері повітря та більш як в 6 разів порівняно з вихідним зразком. У випадку АМС легованих ітрієм та гадолінієм (рис. 5.23, *в*, криві *2* та *3*, відповідно) відпал у вакуумі теж призводить до збільшення розміру зерен. Проте, якщо найімовірніший розмір зерен для обох сплавів є фак.-тично однаковий (≈42 нм), то профілі розподілу суттєво відрізняються: для АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ він є значно нижчий (кількість зерен з найімовірнішим розміром становить ~150 проти 350 для Y-легованого зразка) та ширший (розміри зерен знаходяться в діапазоні від 8 до 62 нм проти 22–57 нм для $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$). Водночас для АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ відпал у вакуумі призводить до незначного зменшення найімовірнішого розміру зерен (до 32–35 нм проти 38 нм для вихідного сплаву) при суттєвому (фактично в двічі для найімовірнішого розміру)

зменшенні кількості зерен. Тож можна припустити, що під час відпалу у вакуумі зерна на поверхні АМС стають центрами нанокристалізації, що й приводить до зростання їх розмірів. Проте якщо у випадку базового АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ та його Tb-легованого аналога кристалізація відбувається головно в межах попередньо сформованих зерен, то для інших сплавів очевидно має місце коалесценція – злиття вихідних зерен у більші за розмірами утворення вже з кристалічною структурою.

Подібні процеси простежуються, також, для зовнішньої поверхні досліджуваних АМС (рис. 5.24). Проте з огляду на особливості технології їхнього отримання, розподіл зерен на даному боці АМС суттєво відрізняється порівняно з контактною стороною (рис. 5.23). Зокрема, для вихідних сплавів кількість зерен на зовнішній поверхні є в декілька разів більшою, а їхній найбільш імовірний розмір значно менший (рис. 5.24, *а*). Одногодинний відпал в атмосфері повітря (рис. 5.24, *б*) призводить до зростання розмірів зерен та зменшення їхньої кількості, подібно як і відпал у вакуумі (рис. 5.24, *в*). Проте якщо на повітрі максимальне зростання найімовірніших розмірів спостерігається для Dy-легованого АМС, то у вакуумі – для зразка $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$. Окрім того, слід відмітити «аномальну» поведінку АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ розміри зерен якого навпаки зменшилися, а кількість зерен суттєво зросла під час відпалу як в атмосфері повітря так і у вакуумі.

5.5 Дослідження морфології та складу поверхні АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy) методом СЕМ [421, 422]

Використовуючи профіль поверхні, отриманий методом АСМ, можна оцінити можливість дифузії та адсорбції молекул, іонів, радикалів тощо у міжзерновий простір. Отже, наногеометрія поверхні є важливою характеристикою аморфних матеріалів та залежить від багатьох факторів, а саме методу синтезу аморфних сплавів, їхнього композиційного складу чи модифікації АМС [201–204]. Окрім того зафіксовані відмінності в поведінці контактного та зовнішнього боків в результаті відпалу свідчать про ще один фактор, який визначає

властивості АМС, а саме склад відповідних поверхонь. Тому морфологію поверхні аморфних сплавів системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ нами також досліджено методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), а їхній елементний склад – методом Х-променевої енергодисперсійної спектроскопії (ЕДХ).

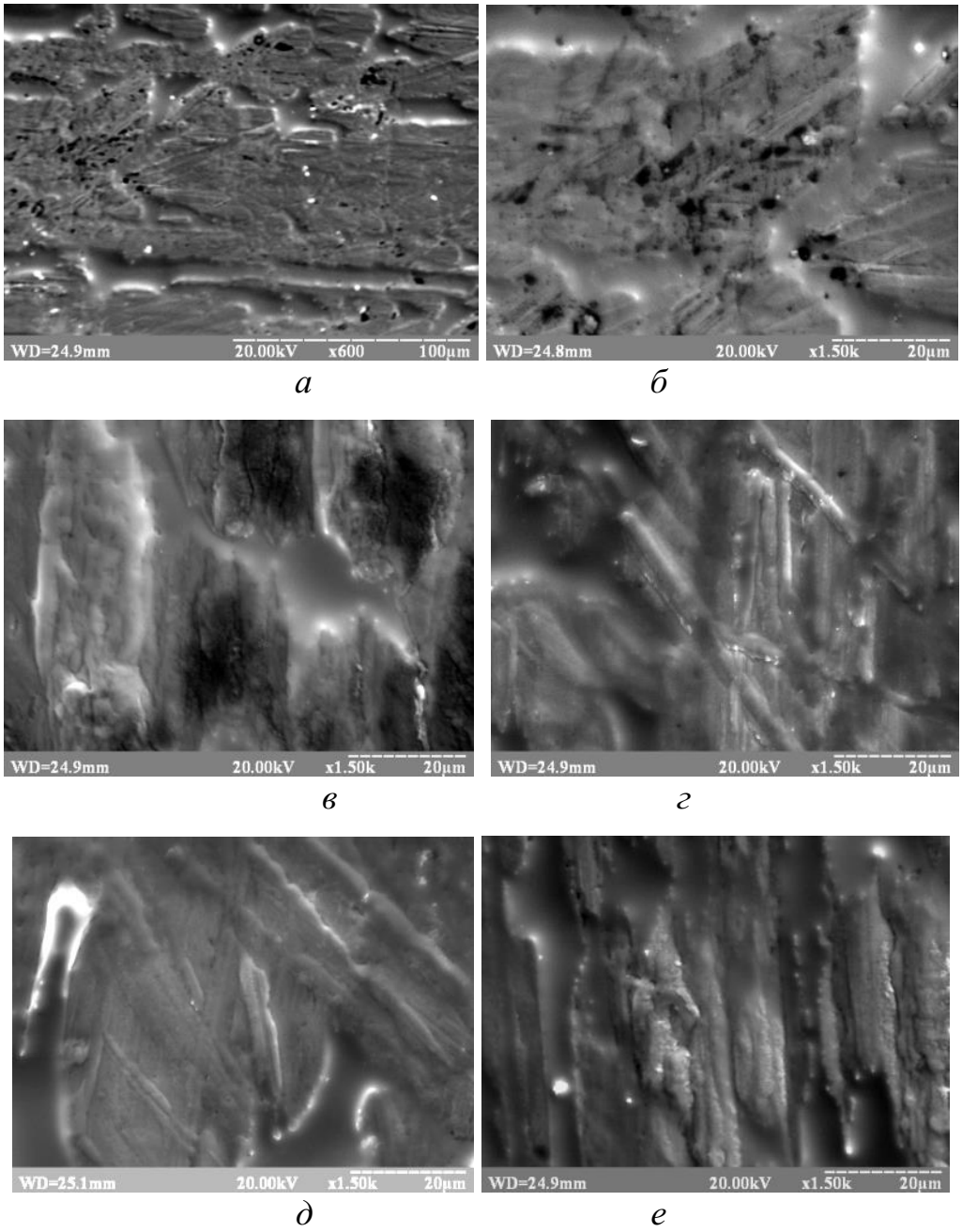
СЕМ-зображення контактної поверхні вихідних сплавів систем $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy) наведено на рис. 5.25. Такий рельєф АМС зумовлений умовами їх синтезу методом melt spinning, зокрема морфологією поверхні мідного охолоджуючого барабану. Чітко видно, що, поверхня нелегованого базового сплаву вкрита дефектними оксидними шарами (рис. 5.25, *а* та *б*). Введення в склад АМС 2 ат. % РЗМ призводить до гомогенізації поверхневих шарів (рис. 5.25, *в–е*), що найчіткіше простежується для Tb-легованого сплаву (рис 5.25, *д*).

Відпал АМС за температур фазових переходів (T_{x1}) змінює морфологію поверхні АМС. Зокрема отримані СЕМ-зображення свідчать, що результатом одногодинного відпалу в атмосфері повітря є утворення щільних оксидних шарів (рис. 5.26). Нарощення товщини захисного оксидного шару під час термообробки призводить до вирівнювання поверхні зразків, що найбільш чітко простежується для базового АМС (рис. 5.26, *а* та *б*). Поряд з цим на поверхні Gd- та Dy-легованих зразків (рис. 5.26, *в-е*) спостерігається утворення агрегатів розміром 1–4 мкм. Водночас відпал вихідних зразків у вакуумі (рис. 5.27) найбільше змінює морфологію базового (рис. 5.27, *а* та *б*) і Tb-легованих (рис. 5.27, *д*) зразків. В результаті часткової кристалізації АМС на їх поверхні спостерігається формування зернистих та лускоподібних утворень розміром від 1 до, навіть, 10 мкм. Окремі сферичні утворення діаметром до 4 мкм простежуються на СЕМ-зображенні поверхні АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ (рис. 5.27, *г*)

Елементні склади контактних поверхонь досліджених АМС, визначені за допомогою методу ЕДХ-спекроскопії наведено у табл. 5.12. Аналіз результатів показує, що поверхня вихідних зразків збагачена (на 1,5–2,0 ат. %) залізом та ніобієм (більше ніж удвічі порівняно зі складом вихідної шихти), тоді як вміст В є як мінімум на 3–5 ат. % менший. Водночас вміст Y та Tb у приповерхневих

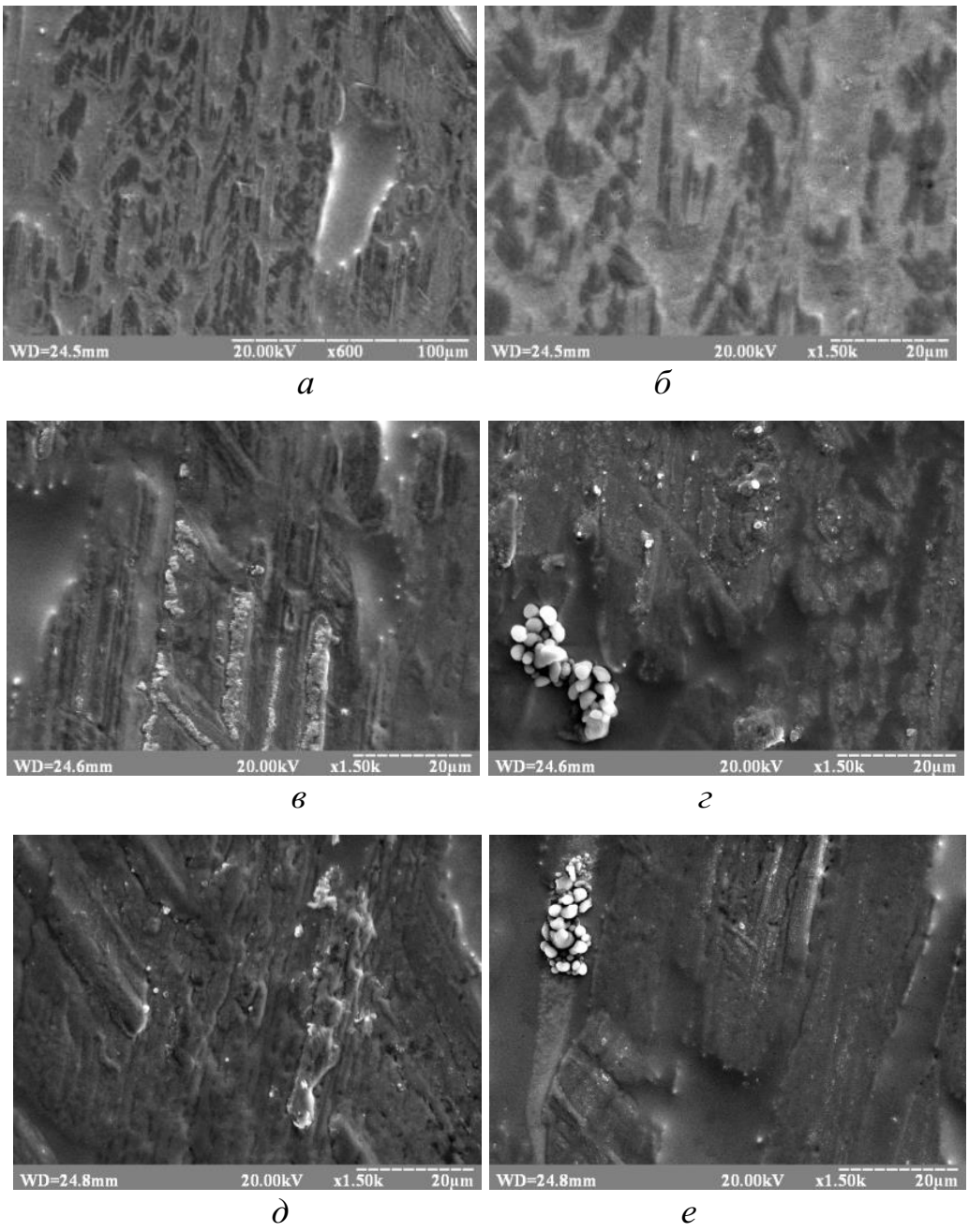
оксидних шарах є у 1,5 рази вищий, а Y та Dy – навпаки, приблизно на 0,5 ат. % менший порівняно з формульним складом.

В свою чергу, після відпалу легованих зразків АМС в атмосфері повітря на їхній поверхні виявлено менше заліза та ніобію, ніж закладено у вихідних зразках, очевидно в результаті збільшення товщини захисної оксидної плівки. Підтвердженням є результати, отримані після відпалу у вакуумі (табл. 5.12),



а *б* *в* *г* *д* *е*

Рисунок 5.25 – СЕМ-зображення контактної поверхні вихідних зразків АМС: *а, б* - $Fe_{82}Nb_2B_{14}$; *в* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *г* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *д* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *е* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$, (збільшення: *а* – ×600; *б* –*е* – ×1500)



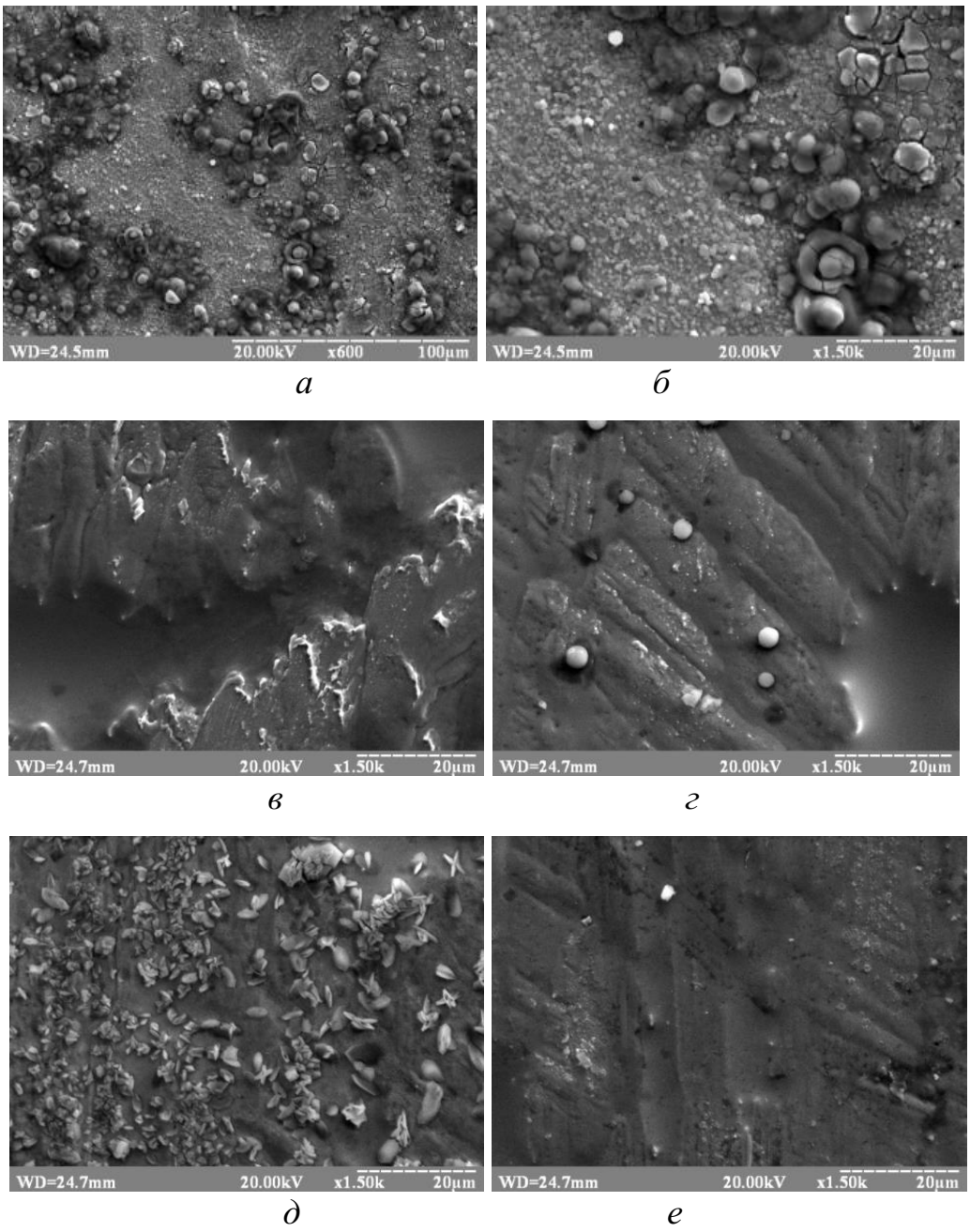
а *б*

в *г*

д *е*

Рисунок 5.26 – СЕМ-зображення контактної поверхні відпалених в атмосфері повітря протягом 1 год за температури T_{x1} зразків АМС: *а, б* - $Fe_{82}Nb_2B_{14}$; *в* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *г* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *д* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *е* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$, (збільшення: *а* – ×600; *б –е* – ×1500)

коли вміст заліза був практично ідентичний як у вихідних зразках АМС. Вміст Nb після такої термообробки, за виключенням базового $Fe_{82}Nb_2B_{14}$, збільшився практично у 1,5 рази, подібно як і Y. Водночас вміст Gd та Dy зріс понад 5 ат. %, тоді як кількість Tb зменшилася вдвічі.



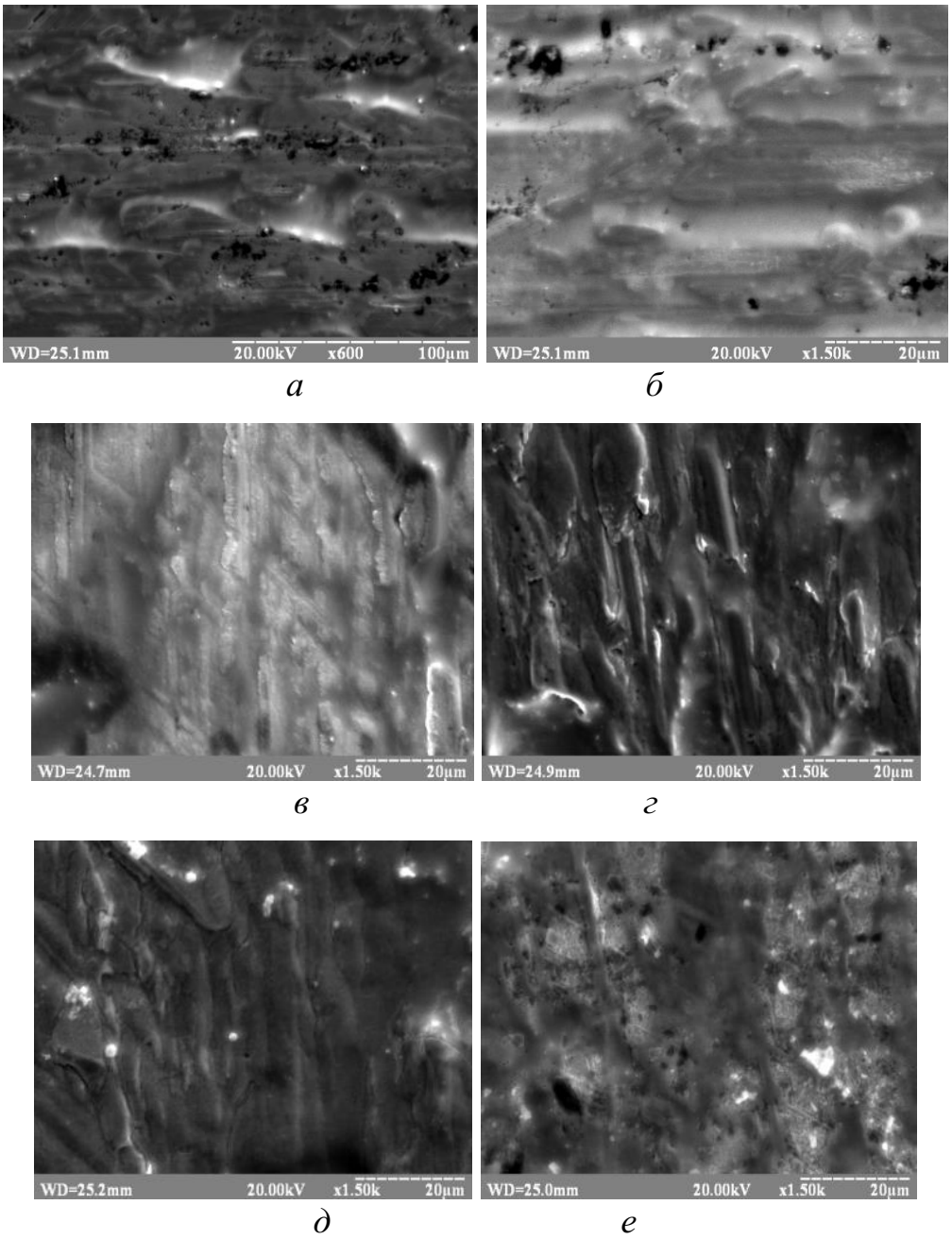
а *б*

в *г*

д *е*

Рисунок 5.27 – СЕМ-зображення контактної поверхні відпалених у вакуумі протягом 1 год за температури T_{x1} зразків АМС: *а, б* - $Fe_{82}Nb_2B_{14}$; *в* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *г* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *д* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *е* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$, (збільшення: *а* – ×600; *б* –*е* – ×1500)

З метою показати вплив оксидних шарів на морфологію поверхні, досліджувані АМС витримували протягом 30 с у 37 % водному розчині HF, після чого промивали дистильованою водою та висушували. Як свідчить порівняння СЕМ-зображень, наведених на рис. 5.25 та 5.28, таке травлення вихідних зразків практично не позначається на їхній морфології. Зовсім інший результат було



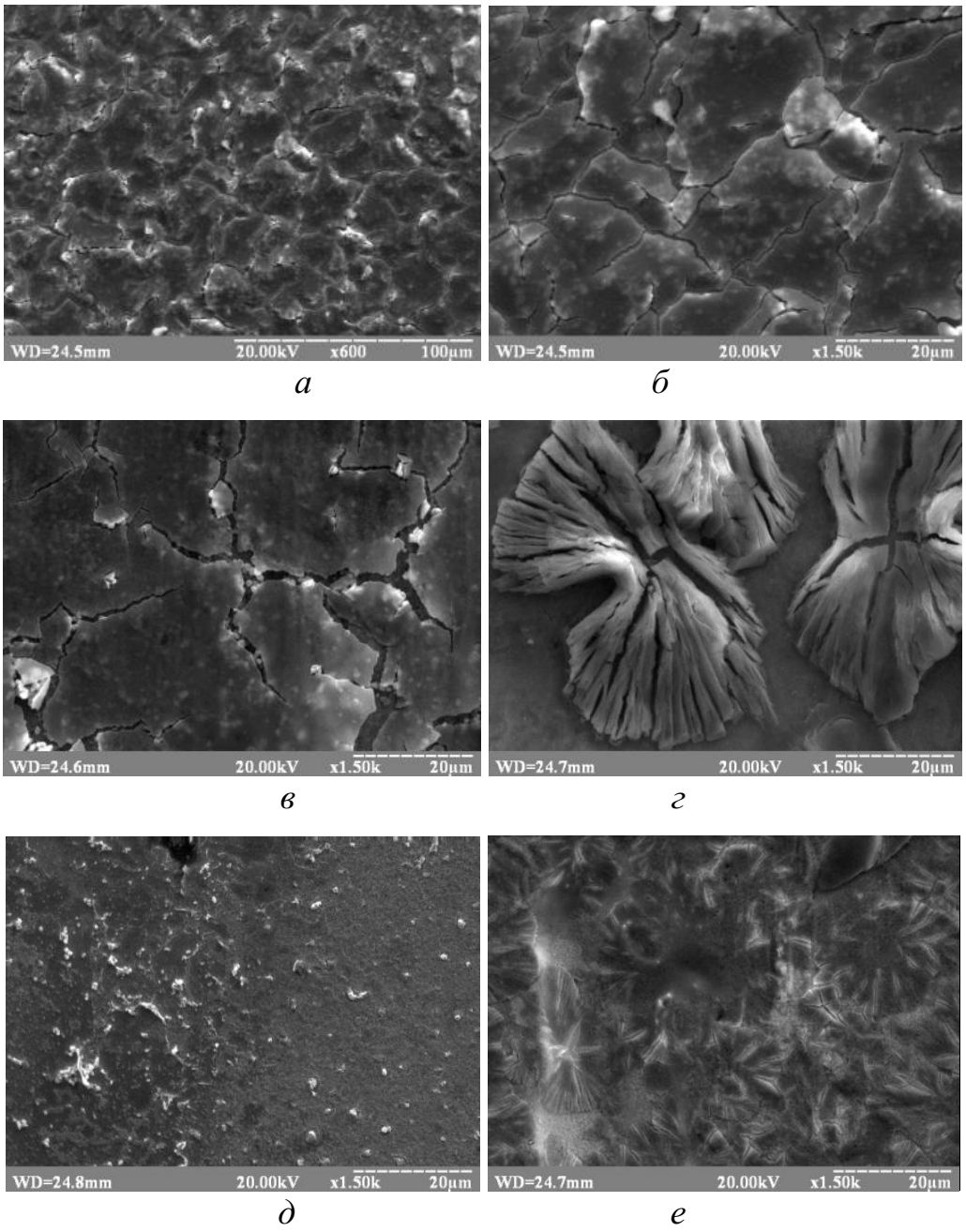
а *б*

в *г*

д *е*

Рисунок 5.28 – СЕМ-зображення контактної поверхні вихідних зразків АМС, після її травлення 37 % розчином HF протягом 30 с: *а, б* - $Fe_{82}Nb_2B_{14}$; *в* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *г* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *д* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *е* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$, (збільшення: *а* – ×600; *б –е* – ×1500)

отримано після обробки розчином HF попередньо відпалених зразків АМС. Так у випадку АМС відпалених у атмосфері повітря поверхня більшості сплавів розтріскується (рис. 5.29, *а–г*). Причиною таких відмінностей є переведення, в результаті обробки розчином HF, оксидів РЗМ та Fe (III) у форму нерозчинних фторидів, які, порушуючи однорідність поверхневого оксидного шару, прово-



а *б*

в *г*

д *е*

Рисунок 5.29 – СЕМ–зображення контактної поверхні відпалених в атмосфері повітря протягом 1 год за температури T_{x1} зразків АМС після її травлення 37 % розчином HF протягом 30 с: *а, б* - $Fe_{82}Nb_2B_{14}$; *в* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *г* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *д* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *е* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$, (збільшення: *а* – ×600; *б –е* – ×1500)

кують його розтріскування підчас висушування. Непрямим підтвердженням цього пояснення є СЕМ-зображення поверхні попередньо відпалених у вакуумі зразків АМС після їх 30-секундного травлення у розчині HF (рис. 5.30). Оскільки в результаті відпалу поверхневий шар, згідно з даними ЕДХ-аналізу, зба-

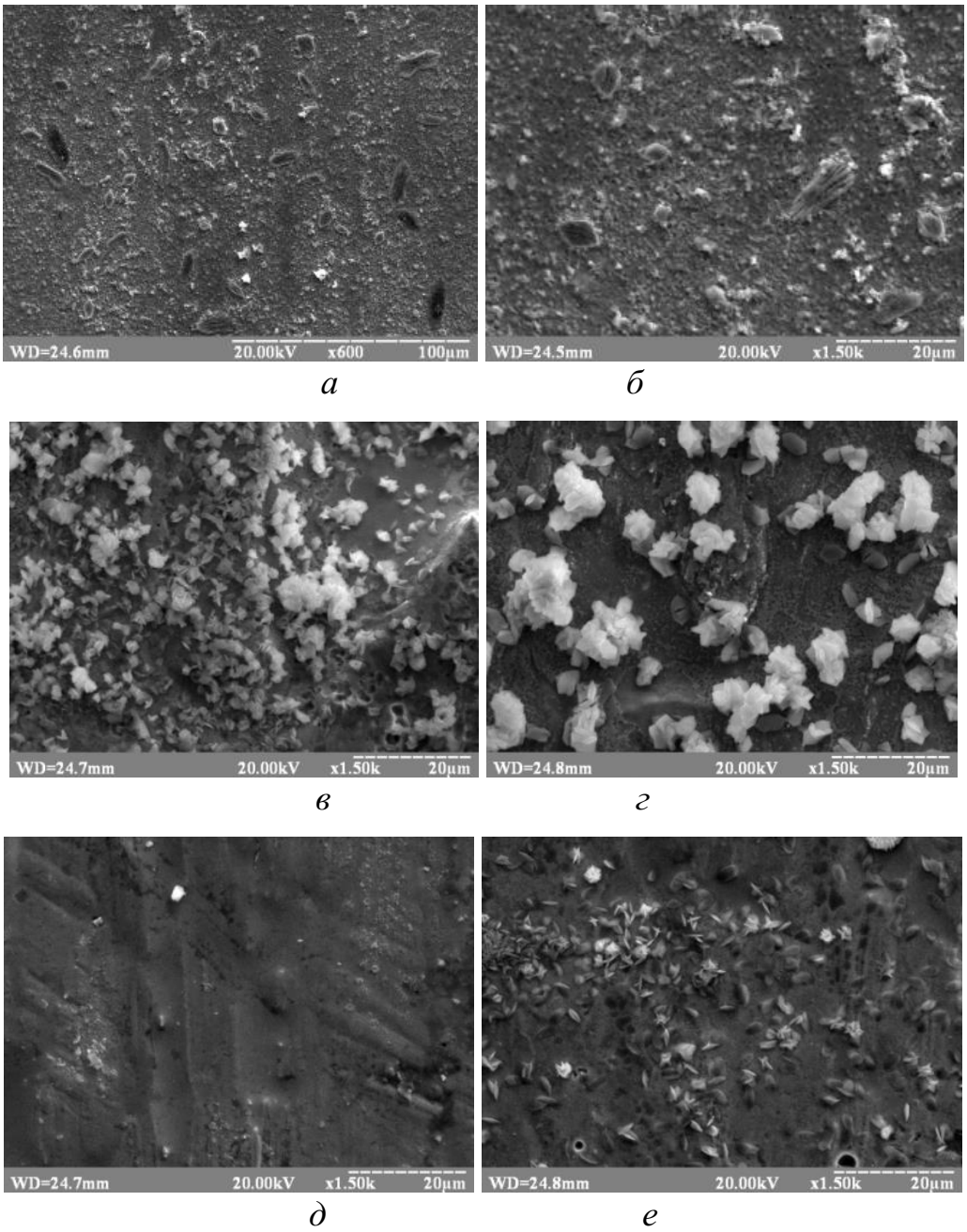


Рисунок 5.30 – СЕМ-зображення контактної поверхні відпалених у вакуумі протягом 1 год за температури T_{x1} зразків АМС після її травлення 37 % розчином HF протягом 30 с (збільшення: *а* – ×600; *б –е* – ×1500): *а, б* - $Fe_{82}Nb_2B_{14}$; *в* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *г* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *д* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *е* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$.

гачується більш як удвічі (порівняно з формульним складом) легуючими РЗМ (табл. 5.13), то результатом травлення і подальшого висушування є утворення на поверхні кристалітів відповідних фторидів (рис. 5.30, *в, г* та *е*). Водночас для сплаву $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ поверхневий вміст РЗМ навпаки – зменшився. Тому, як результат, на його поверхні утворення кристалітів не зафіксовано (рис. 5.30, *д*).

Таблиця 5.12 - Вміст (ат. % ± 0,05%) компонентів на контактній поверхні вихідних та відпалених АМС за результатами ЕДХ-спектроскопії

РЗМ	Вихідні зразки				Відпалені на повітрі				Відпалені у вакуумі			
	Fe	Nb	B+O	РЗМ	Fe	Nb	B+O	РЗМ	Fe	Nb	B+O	РЗМ
–	86,95	4,42	8,83	–	93,04	4,14	2,82	–	93,27	4,37	2,36	–
Y	82,21	4,58	10,25	2,96	80,51	4,13	12,30	3,06	85,80	7,13	2,58	4,49
Gd	84,92	4,71	8,72	1,65	77,42	3,71	17,54	1,33	84,33	6,75	3,90	5,02
Tb	83,21	4,42	9,10	3,27	78,32	3,37	17,53	0,78	84,98	6,39	7,21	1,42
Dy	83,81	4,01	10,76	1,42	77,71	3,95	16,86	1,48	83,80	7,02	3,92	5,26

Методом СЕМ також досліджено рельєф зовнішньої сторони АМС (рис. 5.31). Морфологія її поверхні для вихідного сплаву суттєво відрізняється, а саме є більш однорідною та гладкою порівняно з контактною (рис. 5.28, *а*), що зумовлено методом синтезу досліджуваних аморфних стрічок. В результаті відпалу поверхня зразків стає більш рельєфною. Проте, якщо після відпалу в атмосфері повітря на поверхні спостерігаються контрастні утворення круглої форми (рис. 5.31, *б* та *в*), то відпал у вакуумі призводить до формування поверхневих 1D-структур товщиною до 10 мкм та довжиною до 100 мкм (рис. 5.28, *г* та *д*).

Таблиця 5.13 - Вміст (в ат. % ±0,05 %) компонентів на контактній поверхні вихідних та відпалених зразків АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ після їх травлення 37 % водним розчином HF протягом 30 с

РЗМ	Вихідні зразки				Відпалені на повітрі				Відпалені у вакуумі			
	Fe	Nb	B+O	РЗМ	Fe	Nb	B+O	РЗМ	Fe	Nb	B+O	РЗМ
–	87,11	4,93	7,96	–	94,03	4,56	1,41	–	94,80	4,11	1,09	–
Y	81,25	4,24	11,80	2,71	74,89	3,92	18,31	2,88	82,58	6,97	6,06	4,39
Gd	82,29	4,34	11,20	2,17	74,68	3,57	19,87	1,88	81,78	6,35	7,23	4,64
Tb	83,02	4,41	11,65	0,92	78,36	3,84	16,22	1,58	86,35	6,11	5,66	1,88
Dy	83,42	4,41	11,24	0,93	61,90	3,19	33,90	1,01	83,29	5,89	6,53	4,29

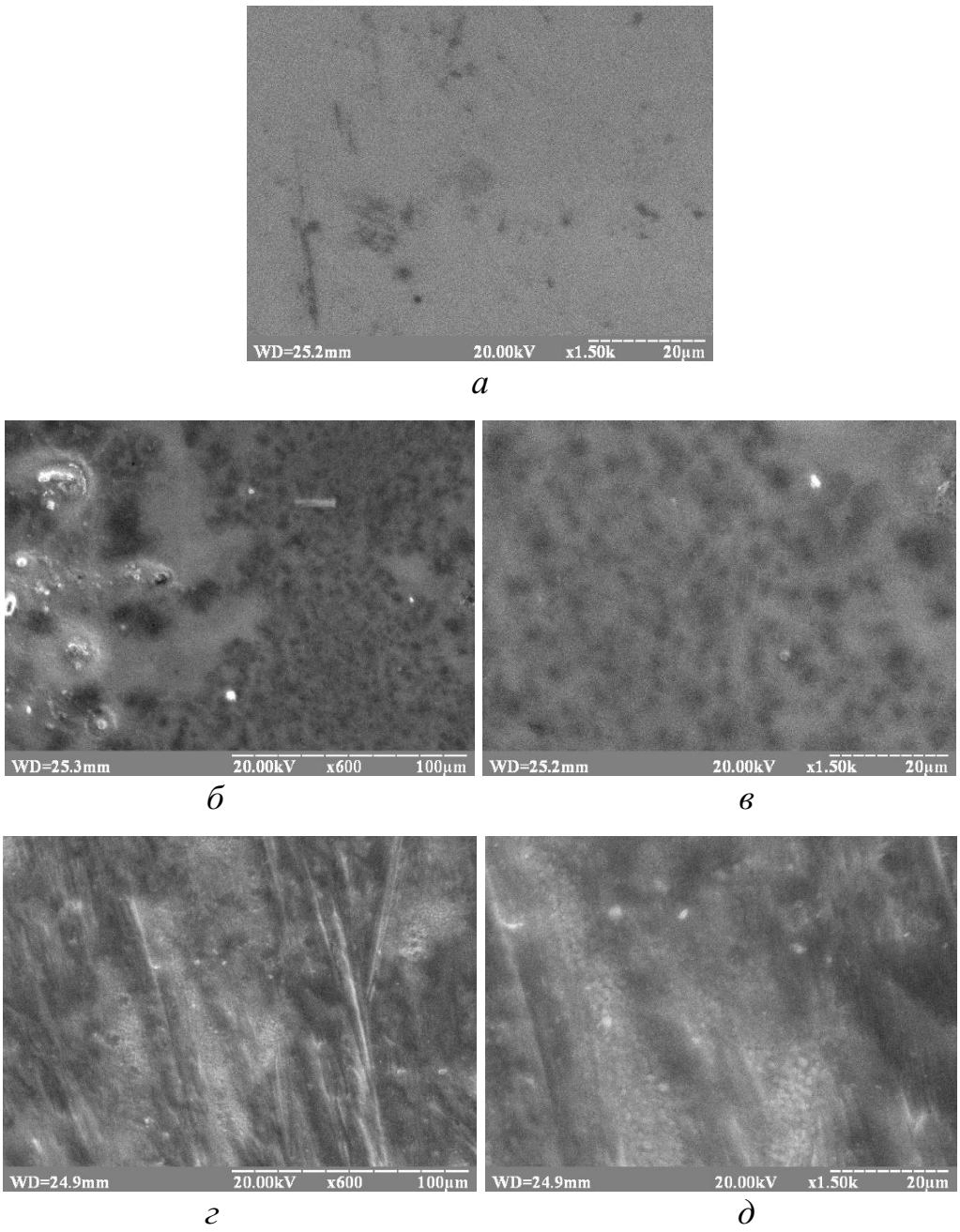


Рисунок 5.31 - СЕМ - зображення зовнішньої поверхні вихідного (*а*) та відпалених (*б, в* – в атмосфері повітря; *г*, *д* - у вакуумі) протягом 1 год за температури T_{x1} зразків АМС, після її травлення 37 % розчином HF протягом 30 с: *а, б* - $Fe_{82}Nb_2B_{14}$; *в* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *г* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *д* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *е* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$, (збільшення: *б*, *г* – ×600; *а, в, д* – ×1500)

Результати ЕДХ-досліджень складу поверхневих шарів на зовнішній поверхні досліджених АМС наведено в табл. 5.14. Подібно як і для контактної сторони зразків, на зовнішній поверхні вихідних зразків спостерігається підвищений вміст заліза та ніобію порівняно зі складом шихти. При цьому кількість

Таблиця 5.14 - Вміст (в ат. % ±0,05 %) компонентів на зовнішній поверхні вихідних та відпалених зразків АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ визначений методом ЕДХ-спектроскопії

РЗМ	Вихідні зразки				Відпалені на повітрі				Відпалені у вакуумі			
	Fe	Nb	B+O	РЗМ	Fe	Nb	B+O	РЗМ	Fe	Nb	B+O	РЗМ
–	90,46	5,91	3,63	–	92,03	5,50	2,47	–	72,21	3,91	23,88	–
Y	88,61	5,86	1,62	3,91	87,83	5,90	2,60	3,67	75,82	5,00	16,32	2,86
Gd	87,88	5,11	1,46	5,55	86,98	5,70	2,32	5,00	74,88	5,17	14,57	5,38
Tb	86,59	5,10	6,86	1,45	85,46	4,38	7,79	2,37	75,40	5,33	18,53	0,74
Dy	84,40	5,12	4,93	5,55	87,04	5,44	2,72	4,80	72,26	5,47	15,95	6,32

Nb перевищує формульний склад у ~2,5–3 рази, що дещо вище порівняно з контактною поверхнею (табл. 5.12). Подібний надлишок (у 2–2,5 рази) зафіксовано також щодо вмісту Y, Gd та Dy, тоді як вміст Tb складає лише 1,45 ат. %.

Якщо відпал в атмосфері повітря суттєво змінює поверхневий вміст практично усіх металів на контактній стороні АМС, то у випадку зовнішнього боку різниця між формульними та експериментально визначеними складами знаходить в межах 1 ат. %. Водночас особливістю складу зовнішньої поверхні після відпалу АМС у вакуумі є збільшення від 2,5 до 10 разів вмісту бору, оскільки виділення з аморфної матриці нанокристалів α-Fe ніби «витісняє» цей елемент в поверхневий шар. Водночас відносна кількість Nb, Gd та Dy в поверхневих шарах в результаті практично не змінюється, тоді як вміст Y та Tb зменшується у 1,5 та 2 рази, відповідно, порівняно з вихідними зразками.

Отже, технологія отримання стрічок аморфних сплавів зумовлює відмінності рельєфу та елементного складу обох поверхонь АМС, які суттєво змінюються під дією зовнішніх факторів, особливо термічної обробки. Під час відпалу у повітряній атмосфері зростає товщина поверхневого оксидного шару, тоді як головним чинником зміни складу та морфології поверхневих шарів є утворення нанокристалів α-Fe [205–207].

5.6 Поверхневе структурування аморфних сплавів системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb, Dy) [353, 354]

Термічно ініційовані зміни структури поверхневих шарів АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ досліджено нами також методом МФЕ за методикою [353, 354]. Миттєве вимірювання ЕРС здійснювали дає для гальванічного елемента типу

$$АМС_{крист.} \mid 0{,}001\ М\ водний\ розчин\ Fe(NO_3)_3 \mid АМС_{відп.},$$

де $АМС_{крист.}$ – повністю кристалічний зразок; $АМС_{відп.}$ – вихідний або ж відпалений протягом різного періоду за температур, які відповідають завершення другої стадії кристалізації. В результаті замикання електричного кола відбувається перенесення іонів заліза від високоентропійного $АМС_{відп.}$-електрода, який розчиняється, до стабільнішого кристалічного, де іони відновлюватимуться. При цьому, згідно з даними авторів праці [352], відновлення іонів основного компонента з розчину відбувається в першу чергу на структурованих ділянках поверхні АМС.

Отримані результати (табл. 5.15) свідчать, що відпал призводить до зменшення ЕРС сконструйованих гальванічних елементів та, відповідно, роботи, яка ними виконується. Необхідно також відзначити зменшення абсолютного значення температурного коефіцієнта dE/dT. Від'ємні значення температурних коефіцієнтів гальванічних елементів ($dE/dT < 0$) вказують на те, що виконувана ними електрична робота менша за енергію, яка виділяється в ході окисно-відновних електродних реакцій. Надлишкове тепло, що виділяється, може призводити до локального підвищення температури на поверхні електроду. Тим самим прискорюються процеси формування захисних оксо-гідроксидних шарів на поверхні, зменшується швидкість корозії і, відповідно, значення dE/dT.

Оскільки ΔS є мірою невпорядкованості системи, то саме за зміною значень даного параметра нами оцінено об'ємний вміст кристалічної фази у поверхневих шарах АМС. З'ясовано, що після одногодинного відпалу за температур кристалізації ступінь кристалічності поверхні Fe-АМС досягає значень 10–20 %. При цьому найменш термічно стабільними є базовий та Y-леговані сплави.

Таблиця 5.15 - Термодинамічні характеристики гальванічного елемента АМС$_{крист.}$ | 0,001 М водн. р-н $Fe(NO_3)_3$ | АМС$_{відп.}$, де АМС$_{крист.}$ – повністю кристалічний зразок (відпалений протягом 1 год за температури закінчення третьої стадії кристалізації), АМС$_{відп.}$ – відпалений за температури 823 К

$\tau_{від.}$, хв	АМС				
	$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$
$-\Delta G$, Дж/моль					
0	72,4	52,1	63,7	72,4	40,5
15	60,8	29,0	65,0	68,3	40,5
30	34,7	31,8	37,6	40,5	17,4
45	34,7	14,5	29,0	30,1	17,4
60	5,8	8,7	5,8	11,6	8,7
dE/dT, мВ/К					
0	–0,12	–0,18	–0,22	–0,14	–0,14
15	–0,12	–0,1	–0,22	–0,04	–0,06
30	–0,12	–0,11	–0,12	–0,05	–0,06
45	–0,05	–0,05	–0,11	–0,025	–0,03
60	–0,02	–0,03	–0,02	–0,011	–0,014
ΔS, Дж/моль К					
0	34,7	52,1	63,7	40,5	40,5
15	34,7	29,0	63,7	11,6	17,4
30	34,7	31,8	34,7	14,5	17,4
45	14,5	14,5	31,8	7,2	8,7
60	5,8	8,7	5,8	3,2	4,1
Вміст кристалічної фази X_{cr} у поверхневих шарах					
60	0,20	0,20	0,10	0,09	0,11

Висновки до Розділу 5

Отже, як свідчать результати проведених досліджень, вихідні АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$, де РЗМ – метали ітрієвої підгрупи (Y, Gd, Tb та Dy), володіють кластероподібною структурою. У формуванні кластерів приймають участь переважно неіонізовані атоми, а саме гомоатомні пари Fe–Fe та змішані

Fe-РЗМ. Винятком є також велика кількість атомних пар Nb–Nb, які утворюють дифузійні шари на межі кластер | об'єм АМС.

З'ясовано, що в результаті відпалу АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ кристалізуються двостадійно. На першій стадії виділяються нанокристали твердого розчину α-Fe(Nb, B), тоді як за $T \geq 1025$ К поряд з утворенням фази твердого розчину зафіксовано виділення кристалітів трьох боридів заліза, саме Fe_2B, Fe_3B та $Fe_{23}B_6$. Процес кристалізації є дифузійно-контрольованим, при цьому ніобієві дифузійні шари в об'ємі сплаву запобігають росту та об'єднанню нано-частинок. Легування базового сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ 2 ат % РЗМ помітно підвищує характеристичні температури кристалізації (тобто збільшує стабільність АМС до термообробки) і, відповідно, енергію активації процесу. Причиною такого ефекту є утруднення дифузії атомів Fe в аморфній матриці за наявності більших за розмірами атомів РЗМ. Водночас легування сприяє збільшенню кількості центрів кристалізації як в аморфній матриці, так і на поверхні АМС, що призводить до зменшення розмірів нанокристалів, які виділяються з аморфної матриці під час першої стадії кристалізації.

Термічний відпал аморфних сплавів за температур, які відповідають максимуму температури першої стадії кристалізації (виділення нанокристалів) суттєво змінює стан поверхні зразків АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$. Зокрема одногодинний відпал як у повітрі, так і у вакуумі призводить до агломерації вихідних поверхневих наноутворень. При цьому зміни щодо кількості та розміру зерен на поверхні АМС під час відпалу в атмосфері повітря головно пов'язані з доокисненням поверхні зразків, результатом чого є потовщення та ущільнення захисного оксидного шару, зменшення висот максимумів та заокруглення їх вершин. Водночас наслідком відпалу у вакуумі є зміни структури поверхневих утворень в результаті кристалізації, тож тут результати є не такі однозначні. Якщо у випадку базового АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ та його Tb-легованого аналога кристалізація відбувається в основному в межах нанозерен попередньо сформованих на поверхні сплавів підчас їх отримання, то для інших РЗМ-легованих зразків має місце коалесценція – злиття вихідних зерен у більші за

розмірами утворення вже з кристалічною структурою.

Окремо слід відмітити, що зовнішня поверхня сплавів менш стабілізована і помітніше змінюється внаслідок відпалу порівняно з контактною. Зокрема, згідно з результатами АСМ-досліджень середня висота піків контактної сторони зростає у 1,5–2 рази, тоді як для зовнішнього – у 6–8 разів залежно від умов термообробки та складу АМС, що свідчить про вищу ступінь модифікації саме цієї сторони сплаву в результаті відпалу.

EDX-аналіз результатів показує, що поверхня обох сторін вихідних зразків збагачена залізом та ніобієм порівняно з формульним складом. Також спостерігається надлишок Y/Tb (у 1,5 рази), а також Y/Gd/Dy (у 2–2,5 рази) для контактної та зовнішньої сторін, відповідно, тоді як вміст Y/Dy для контактного боку і Tb для зовнішнього є дещо меншим (на ~0,5 ат. %) порівняно зі складом шихти. Виявлено, що термообробка змінює не тільки морфологію, але й елементний склад поверхневих (оксидних) шарів АМС на основі заліза. Так після відпалу в атмосфері повітря зразків легованих сплавів на їхній контактній стороні виявлено менше заліза та ніобію, ніж закладено у вихідних зразках, тоді як відпал у вакуумі практично не змінив вміст Fe і у 1,5 рази збільшив вміст Nb. Водночас для зовнішньої сторони різниця між формульними та експериментально визначеними складами після відпалу на повітрі знаходить в межах 1 ат. %, тоді як після відпалу АМС у вакуумі має місце збільшення вмісту бору (у 2,5–10 разів), стабільність відносних кількостей Nb, Gd та Dy, а також зменшення вмісту Y та Tb (у 1,5 та 2 рази, відповідно) порівняно зі складом поверхні вихідних зразків.

Тож представлені дані свідчать, що термічна обробка за температур першої стадії кристалізації АМС призводить до суттєвих змін не тільки структури об’єму зразків, але й морфології і елементного складу їхніх поверхневих шарів. З огляду на це слід очікувати, що термічно модифіковані зразки проявлятимуть суттєво інші фізико-хімічні властивості порівняно з вихідними (невідпаленими) зразками, що й було підтверджено результатами, описаними у Розділі 6.

РОЗДІЛ 6. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb, Dy)

Протягом останніх кількох десятиліть аморфні матеріали на основі заліза вважалися дуже хорошими м'якими магнітами з магнітною проникністю порядку 10^5 і коерцитивним полем нижче 1 А/м. Такі сплави мають велике значення з тієї причини, що в цих типах матеріалів може спостерігатися ефект посилення магнітно-м'яких властивостей (ММВ) [1–5]. Цей ефект пов'язаний з особливими структурними змінами, які відбуваються під час відпалу за температур близьких до температур кристалізації і, зазвичай, пояснюється магнітними взаємодіями між нанозернами заліза. Дійсно, мікроструктура з нанозернами заліза, вбудованими в аморфне середовище, усереднює магнітну анізотропію і викликає посилення магнітної проникності. Відомо також, що у випадку аморфних сплавів Fe–Nb–B (тип NANOPERM) ефект посилення ММВ виникає лише в релаксованій аморфній фазі без утворення наноструктури [2–5]. Наші нещодавні дослідження щодо такої поведінки [414, 415] привели до гіпотези утворення невеликого кластера заліза, який виступає як особливий вид субнанозерен, які, відповідно до моделі випадкової анізотропії, викликають збільшення магнітної проникності, зменшення коерцитивного поля, а також магнітних втрат. З урахуванням того, що було згадано раніше, аморфні та нанокристалічні матеріали типу Fe–Nb–B можуть бути використані в електроніці як магнітні сердечники дискретних елементів, датчиків або виконавчих механізмів.

Низькі магнітні втрати таких сплавів також мають велике значення в енергозберігаючих технологіях. Тому дослідження нових композицій або легуючих добавок можуть покращити їхні різнопланові властивості в контексті можливих застосувань. Добре відомо, що атоми заліза виявляють мігруючий магнетизм, який зазвичай чутливий до їх оточення та того, що слідує за елек-

тронною структурою. У цьому випадку 3*d*-електронна смуга, яка відповідає за магнетизм, частково перекриває зону провідності. Тому на магнітні властивості матеріалів, що містять перехідні метали, можуть впливати інші магнітні та немагнітні добавки. На відміну від цього, такі РЗМ як гадоліній, тербій і диспрозій мають локалізований магнітний момент (4*f*-електрони), який у багатьох випадках залишається постійним незалежно від кристалічного поля. З цієї причини навіть невелика кількість легуючого РЗМ може істотно вплинути на магнітні властивості сплаву. Суміш мандрівних і локалізованих магнітних моментів призводить до взаємодій, які призводять до утворення складної (феро-, антифero-, неколінеарної) магнітної структури [6, 7].

Значні труднощі виникають при інтерпретації експериментальних результатів щодо електроопору АМС на основі перехідних металів, зокрема, заліза та кобальту. Незважаючи на досить широке застосування таких магнітних матеріалів в промисловому масштабі, механізм формування їх електротранспортних властивостей немає адекватного теоретичного пояснення. Зокрема, на сьогодні не існує єдиної думки про роль неметалевих компонентів (Si, P, B, C) у формуванні зони провідності АМС [210], що тісно пов’язано з проблемою розділення впливу на електронну структуру ефектів, зумовлених некристалічністю матеріалів та хімічною взаємодію [211]. Не існує також єдиної думки про вплив елементного складу (вмісту леґувальних компонентів) на електроопір АМС [208, 209]. Зокрема виділяють два основні фактори, комбінації яких визначають особливості поведінки електроопору АМС порівняно з чистими металами. Першим з них є зміна перерізу розсіяння електронів у процесі формування або руйнування ближнього порядку (зміна $\Delta\alpha_i > 0$ приводить до $\Delta\rho > 0$, та $\Delta\alpha < 0$ до $\Delta\rho < 0$). Другим фактором є зміна концентрації електронів провідності, що виникає унаслідок зміни електронної структури, зумовленою зміною ближнього порядку, появою чи руйнуванням концентраційних неоднорідностей тощо. При чому зниження електронної концентрації веде до зростання електроопору і навпаки. В аморфних сплавах іони, що є центрами розсіяння електронів, розташовані у масі металу невпорядковано, а перенесення електронів провідності

залежить, у першу чергу, від зіткнень з іонами і цим відрізняється від електропровідності у кристалічних матеріалах. Існування цілого ряду невідповідностей між теорією та експериментом стосовно електроопору АМС на основі ПМ досить часто пов'язують із зростанням ролі *d*-електронів у явищах перенесення, хоча чіткі теорії та критерії щодо цього відсутні. Основним аргументом є зменшення внеску *sp*-електронів у провідність через їх сильне розсіяння на невпорядкованій структурі, в результаті чого відносний внесок *d*-електронів зростає [216]. Проте, останні, незважаючи на велику ефективну масу, досить слабко визначають електротранспорт у кристалічних матеріалах. Окрім того, якщо невпорядкована структура сильно розсіює *sp*-електрони, то повинна також суттєво впливати на розсіяння *d*-електронів. Проте, згідно з розрахунками та результатами експерименту, ширина *d*-зони при аморфізації зростає досить мало [211–215].

Все це свідчить, що існує чимало «білих плям» щодо фізико-хімічних властивостей аморфних металевих сплавів, в т.ч. й на основі заліза. З огляду на те, що АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy) можна віднести до порівняно нової групи таких матеріалів, то систематичне вивчення їхніх властивостей досі практично не проводилися, що й зумовило проведення нами досліджень, результати яких подано в цьому розділі.

6.1 Електроопір сплавів Fe–Nb–B–РЗМ [414]

Тепловий рух у твердому тілі (металі) можна уявити як коливання атомів (іонів) біля їхніх рівноважних положень. Однак частинки в твердому тілі не можуть коливатись незалежно. Усі вони міцно пов'язані між собою, тож здійснюють колективні коливання. Такі колективні коливання великої кількості частинок речовини є аналогом як звукових хвиль. Якщо вивести будь-яку частинку із положення рівноваги, то збурення буде розповсюджуватися по твердому тілу зі швидкістю звуку, а значить тепловий рух у твердому тілі можна розглядати як розповсюдження звукових хвиль. Нагріваючи тверде тіло, ми змушуємо його "звучати", проте частота таких коливань у мільярди разів вища

за ті, які може чути наше вухо. Оскільки, електрони розсіюються на звукових хвилях, які збуджуються тепловим рухом кристалічної ґратки, то виникає зв'язок між електричним опором і звуком. Якщо звукову хвилю описувати як потік фононів (здатних існувати тільки всередині речовини), то електрони також можна вважати частинками, абстрагувавшись від їхніх хвильових властивостей.

Можна припустити, що всі фонони мають однакову частоту ν. Тоді енергія фонона дорівнює hv, а число фононів визначає відношення $W/(hv)$, де $W= kT$ - енергія теплового руху, яка пропорційна абсолютній температурі T, тобто

$$N = \frac{kT}{hv}.$$

Водночас, рухливість електронів буде обернено пропорційна числу фононів. Тобто

$$u \sim \frac{1}{N} \sim \frac{1}{T},$$

а отже, питомий опір металів буде пропорційний абсолютній температурі.

Питомий електричний опір контактної та зовнішньої поверхонь стрічкових зразків аморфних сплавів, в т. ч. й системи Fe–Nb–B-РЗМ, суттєво відрізняється через нерівномірний розподіл елементів на поверхні з різним ступенем окиснення [222, 223]. Зокрема, попередній аналіз результатів Х-променевої енергодисперсійної спектроскопії контактної поверхні Fe–Nb–B(РЗМ) сплавів засвідчує невелике збільшення вмісту РЗМ після відпалу (табл. 5.12). При цьому відмінність між електроопором контактного та зовнішнього боків стрічки (як до, так і після відпалу) суттєво залежить від природи РЗМ, уведеного до складу АМС (табл. 6.1). Зокрема у випадку вихідних зразків значення електроопору контактної та зовнішньої поверхонь відрізняється на один, а для Y- та Gd-легованих АМС – навіть більше як на два порядки. Така різниця може бути пов'язана з більш розвинутою поверхнею контактної сторони АМС, а значить різною товщиною захисного оксидного шару який формується під час зберігання зразків на повітрі. Підтвердженням є практично ідентичні значення ρ для зовнішньої сторони зразків після відпалу у вакуумі базового, а також Gd- та Dy-

Таблиця 6.1 - Питомий електроопір (ρ) контактної ($к$) і зовнішньої ($з$) поверхонь зразків аморфних сплавів вихідних та відпалених у вакуумі протягом 1 год за температур першої стадії кристалізації

Зразок	ρ, мкОм·см		Температура відпалу, К	ρ, мкОм·см	
	вихідні			відпалені	
	$к$	$з$		$к$	$з$
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	4,38	34,87	696	0,87	36,07
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	0,34	128,26	798	0,84	74,28
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	0,74	167,97	798	0,43	166,67
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	2,28	58,18	798	0,88	3,59
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	0,62	6,05	798	2,58	7,42

легованих АМС (табл. 6.1). Водночас питомий опір Y- і Tb-легованого сплаву суттєво зменшився, що може бути пояснене структурними перетвореннями поверхні. З огляду на те що морфологія контактної поверхні є більш неоднорідна (див. рис. 5.25, 5.28), зміни питомого опору цієї сторони зразків в результаті відпалу простежуються для всіх досліджених зразків. Проте, якщо ρ для базового Gd- та Tb-легованих АМС зменшився приблизно у 1,5–5 разів, то для Y- та Dy-легованих сплавів – навпаки, збільшився у 2,5 та 4 рази, відповідно. Тож можна зробити висновок, що процеси нанокристалізації суттєвіше впливають на електроопір контактної сторони АМС.

6.2 Магнітні характеристики аморфних сплавів на основі Fe–Nb–B, легованих РЗМ (Y, Gd, Tb, Dy) [420–422]

За кімнатної температури феромагнітні властивості проявляють три метали: залізо, нікель і кобальт. Атом кожного з цих елементів володіє магнітним моментом, тобто його можна розглядати як дуже маленьку магнітну стрілку або постійний магніт. Природно, що магнітний момент кожного атома малий настільки, що для зручності його опису застосовують спеціальну одиницю - магнетон Бора μ_B, який є найменшою одиницею (квантом) магнетизму. Нижче

критичної температури T_C (температури Кюрі) весь феромагнетик можна розбити на області (домени), в межах яких магнітні моменти атомів паралельні один до одного. Температура Кюрі залежить від типу атомів і структурного стану речовини і є однією з найважливіших характеристик феромагнетика. Завданням сучасного матеріалознавства є науковий пошук нових елементних металевих композицій з високими магнітними характеристиками. Перспективним в цьому напрямі є легування залізних аморфних сплавів рідкісноземельними елементами [224–227].

Магнітні ізотерми РЗМ-легованих (Y, Gd, Tb, Dy) АМС системи Fe–Nb–B за температури 2 К у магнітному полі з величиною індукції до 7 Тл, описують феро/феримагнітну поведінку зразків з насиченням нижче 1 Тл (рис. 6.1). У сильніших магнітних полях усі ізотерми є лінійними з незначним нахилом близько 10^{-1} А·м^2/кг. Досягнута питома намагніченість насичення M_S залежить від природи РЗМ і знаходиться в межах від 135 (для АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$) до 180 А·м^2/кг (для сплаву $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$).

Термомагнітні криві $M(T)$ досліджених аморфних сплавів (рис. 6.2) свідчать, що значення температури Кюрі (T_C) аморфної фази всіх АМС заходяться в температурному інтервалі 30 К. При цьому найвище значення T_c, простежу-

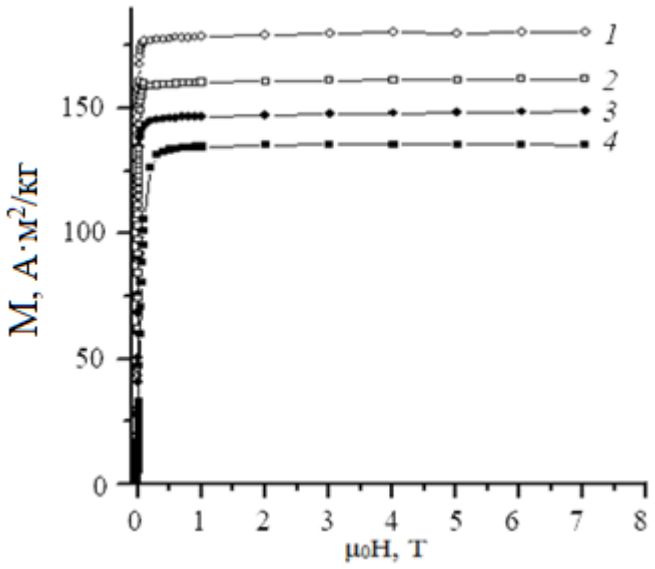


Рисунок 6.1 - Магнітні ізотерми вихідних аморфних сплавів ($T = 2$ К): *1* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *2* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *3* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$; *4* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$

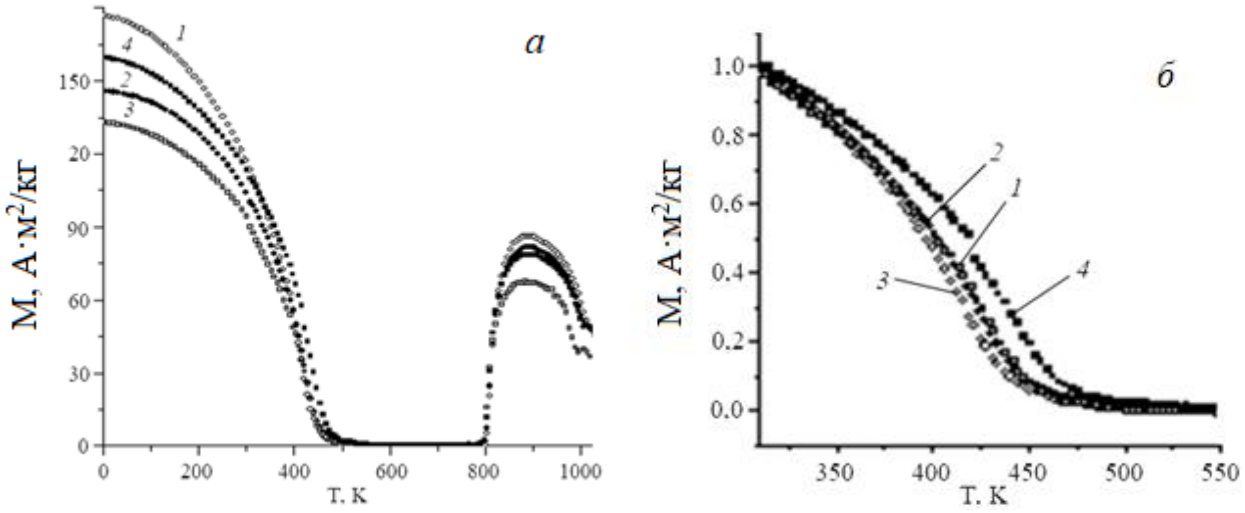


Рисунок 6.2 - Термомагнітограми вихідних АМС, отримані за $\mu_0 H =$ 0,5 Тл у температурних межах 2–1000 К (*а*) та 300–550 К (*б*) (*1* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *2* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$; *3* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *4* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$)

ється для сплаву $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ (470 К), а найменше – для $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ (445 К). Варто зазначити, що за $T > 800$ К спостерігається різке зростання намагніченості в результаті утворення нанокристалів заліза. Тож прийнявши до уваги той факт, що для кристалічного заліза $T_C = 1040$ К, можна стверджувати, що наявність парамагнітної області в інтервалі температур 500–750 К є підтвердженням аморфності досліджуваних зразків.

Вимірювання відносних змін намагніченості (рис. 6.3, *а*) проведено нами відповідно до так званої процедури охолодження в нульовому полі. В даному випадку вимірювання температурної залежності прямострумової намагніченості здійснювали двічі (рис. 6,3, *б* та *в*) – підчас охолодження зразків від $T = 300$ К до температури 2 К у відсутності (M_{ZFC}) та при накладанні магнітного поля з $H = 10$ Ое (M_{FC}), відповідно (*ZFC – охолодження в нульовому магнітному полі; FC – охолодження у магнітному полі*). Величина $(M_{FC}–M_{ZFC})/M_{ZFC}$ (рис. 6.3, *а*) характеризує ступінь магнітної необоротності (МІ). У випадку Y- та Gd-легованих зразків (криві *1* та *3*, відповідно) простежується незначне зростання величини МІ в температурному інтервалі від 300 до 50 К. Водночас для АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ магнітна необоротність експоненціально зрос-

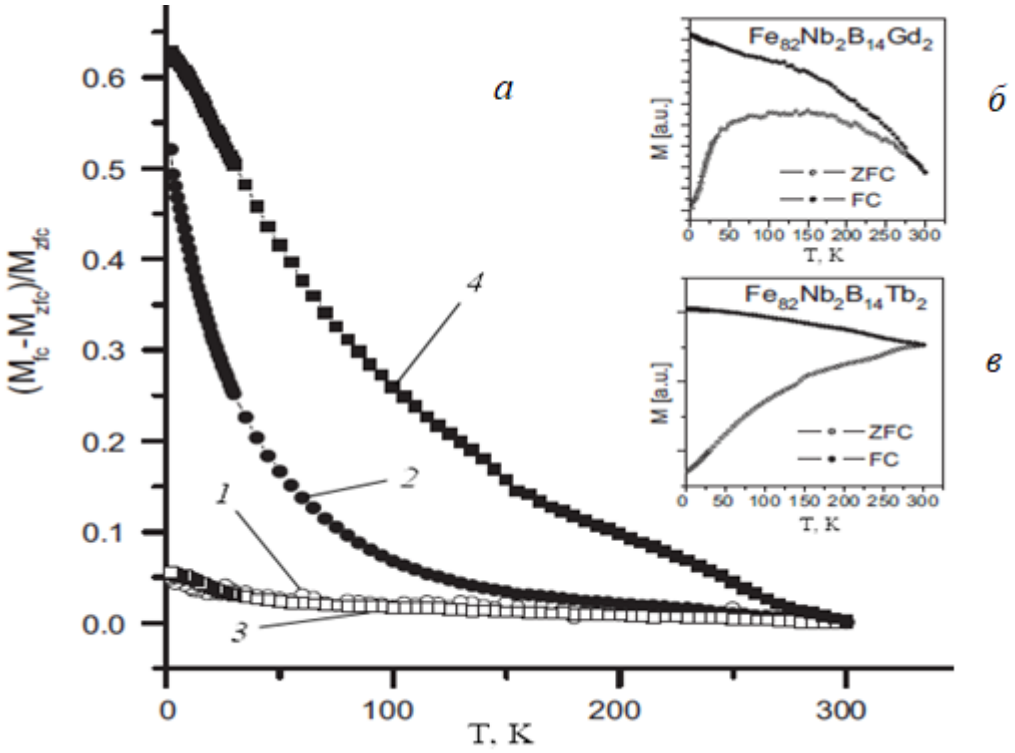


Рисунок 6.3 - Відносні зміни намагніченості (магнітної необоротності) АМС системи: *1* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *2* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$; *3* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *4* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$

тає у всьому температурному інтервалі, сягаючи при 2 К значення 52 та 63 %, відповідно. Таку різницю у властивостях можна пов'язати з відмінностями структури магнітних доменів досліджених аморфних сплавів. Зокрема на зображеннях, отриманих мікроскопією Керра, можна помітити, що у сплавів $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ (рис. 6.4, *а*) та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ (рис. 6.4, *б*) доменна структура є досить регулярною, а намагніченість проявляє тенденцію до вирівнювання вздовж осі стрічки. Водночас Tb- та Dy-леговані зразки (рис. 6.4, *в* та *г*, відповідно) проявляють доменну структуру т. зв. "відбитків пальців".

У таблиці 6.2 узагальнено інформацію про отримані магнітні властивості (температуру Кюрі T_C, намагніченість насичення M_S, магнітний момент атомів μ_m (Fe + РЗМ), магнітний момент атомів Fe (за умови, що додатки РЗМ зберігають їхній іонний магнітний момент), магнітну сприйнятливість μ, магнітострикцію λ та магнітну необоротність) зразків АМС при $T = 2$ К. Зазначимо, що магнітний момент, обчислений для атомів Fe майже не змінюється і, за винят-

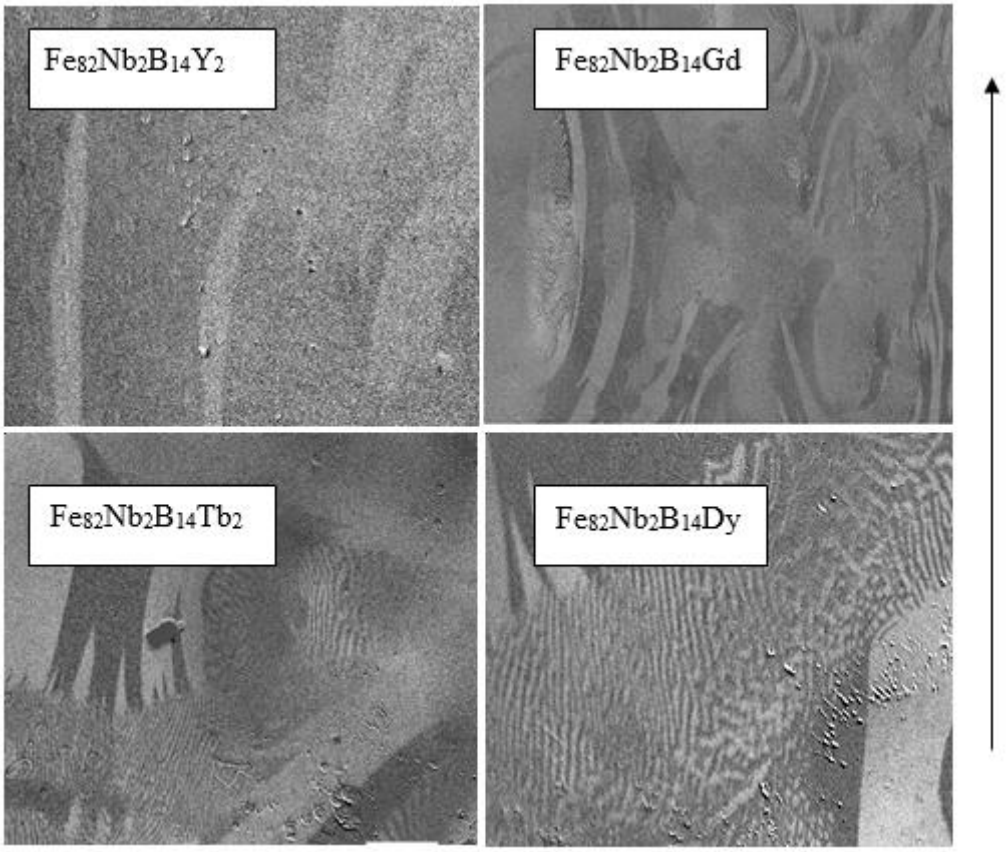


Рисунок 6.4 - Магнітна доменна структура вихідних АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb, Dy), отримана мікроскопією Керра (стрілкою показано напрям осі стрічки та силових ліній прикладеного поля)

Таблиця. 6.2 - Магнітні властивості вихідних АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ при $T = 2$ К

Сплав	T_C, К	M_S, А·м^2/кг	μ_m, μ_B	μ_{Fe}, μ_B	μ	λ, ppm	$\frac{M_{FC}-M_{ZFC}}{M_{ZFC}}$, %
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	445	180	2,00	2,00	530	6,0	5,5
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	470	161	1,79	2,04	750	5,1	4,9
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	455	149	1,66	1,96	110	7,2	52,3
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	460	135	1,51	1,77	160	7,0	62,7

ком, сплаву $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ дорівнює $2\mu_B$. У випадку сплаву $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ величина $\mu_m = 2{,}00$ μ_B близька до величини чистого α-Fe (2,2 μ_B). Різниця у 0,2 μ_B є типовою для аморфних структур і відповідає за невпорядкованість. Заміна ітрію на інші легуючі добавки призводить до зменшення величини μ_m від $2\mu_B$ до

1,51μ_B, що відповідає антиферомагнітній взаємодії Fe–РЗМ. Початкова магнітна сприйнятливість АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ відносно низька порівняно з двома іншими сплавами. При цьому було виявлено, що коефіцієнт магнітострикції λ мало залежить від природи РЗМ.

Магнітні додатки РЗМ сприяють підвищенню температури Кюрі АМС (для Gd - на 35 К порівняно з парамагнітним Y), що, очевидно, пов'язано з підвищенням температури Кюрі чистих рідкісноземельних елементів. За зростанням цієї характеристики вони розташовуються в ряд Dy < Tb < Gd, який повністю відповідає порядку величин T_C індивідуальних речовин, а саме 88, 220 та 296 К, відповідно. Додатки РЗМ також дещо зменшують намагніченість насичення M_S (від 180 до 135 А·м^2/кг для сплавів $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, відповідно), що може бути наслідком зміни магнітного моменту атомів (табл. 6.2). Окрім того добре відомий той факт, що РЗМ (4*f*- та перехідні 3*d*-елементи) у багатьох сполуках проявляють тенденцію до антиферомагнітної взаємодії. Варто зазначити, що непряма 4*f*–3*d*-взаємодія може відбуватися через 5*d*-електрони, тобто через обмінну взаємодію 4*f*–5*d*- та 5*d*–3*d*-електронів [422].

Взаємодія 5*d*–3*d*-електронів є, зазвичай, негативною і простежується лише антиферомагнітна взаємодія 4*f*–3*d*-електронів. Тож магнітний момент μ_{Fe} у досліджуваних сплавах оцінено на основі величини магнітного моменту атомів (табл. 6.2), допускаючи, що магнітні підґратки Fe і РЗМ взаємодіють антиферомагнітно, а додатки РЗМ зберігають власний іонний магнітний момент (μ_{Gd} = 8 μ_B, μ_{Tb} = 9,6 μ_B та μ_{Dy}=10,5 μ_B). Загалом отримані значення μ_{Fe} (табл. 6.2) підтверджують, що додатки Y, Gd та Dy до 2 ат. % не впливають на магнітний момент Fe в аморфній матриці. У випадку сплаву $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ простежується зниження μ_{Fe} до 1,77 μ_B. Прийнявши до уваги той факт, що цей зразок має найвище значення МІ-ефекту, зниження μ_{Fe} може бути пов'язане з флуктуаціями локальної магнітокристалічної анізотропії, подібно як і з вкладом неколінеарного вирівнювання магнітних моментів. З аналізу кривих ZFC–FC (рис. 6.3, *в*), бачимо, що відмінність між ними зберігається у всьому досліджуваному інтервалі температур (2–300 К) і збільшується із зменшенням температури. Чітко

визначена температура блокування не простежується, що свідчить про складніший механізм взаємодії, пов'язаний з утворенням магнітних кластерів та магнітною доменною структурою. З цього погляду сплави можна розділити на дві групи. До першої групи відносять Y- та Gd-леговані АМС, для яких характерний відносно низький MI-ефект (близько 5 % за низьких температур). До другої входять сплави леговані Dy та Tb, які проявляють високі значення магнітної необоротності (більш ніж 50 % при 2 К). Також відзначимо, що початкова магнітна сприйнятливість μ також суттєво відрізняється для цих двох груп сплавів (табл. 6.2). Сплавам $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ характерне високе значення μ (530 та 750, відповідно), тоді як у сплавах $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ додатки РЗМ викликають локальну магнітну анізотропію, яка відповідає за зниження магнітної сприйнятливості майже у п'ять разів.

Оскільки магнітна необоротність існує за високих температур, то можна зробити висновок про зв'язок MI-ефекту зі специфічною магнітною доменною структурою, яка викликає ефект блокування на атомному рівні. Дані мікроскопії Керра також підтверджують поділ сплавів на дві групи: на відміну від АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, інші леговані (Y та Gd) сплави не проявляють структури "відбитків пальців" (рис. 6.4). Відомо, що така структура зумовлена локальним стисненням матеріалу під час швидкого охолодження. Внутрішні напруги пов'язані з намагніченістю через магнітострикцію, що призводить до виникнення магнітної анізотропії з віссю легкого намагнічування, перпендикулярною до поверхні стрічки.

Магнітні вимірювання проведено нами у полі, паралельному осі стрічки (див. рис. 6.4). Тому області з "відбитком пальців" простежуються тільки у сплавах $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ і відповідають за магнітонеоборотний ефект (MI-ефект). Така магнітна доменна структура призводить не тільки до появи магнітної анізотропії, а й одночасно уповільнює рух доменних стінок під час процесів намагнічування, що зумовлює сильне зростання магнітної сприйнятливості (у 5 разів), тобто сплав стає магнітотвердим (табл. 6.2), зі зниженням коерцитивної сили.

Як уже було зазначено, домени з “відбитками пальців” в аморфних сплавах на основі заліза можуть бути сформовані внаслідок внутрішніх напружень і досить сильної магнітно-пружної взаємодії, тобто коефіцієнт магнітострикції повинен бути ~10^{-6} [226]. Проте значення коефіцієнта магнітострикції λ (табл. 6.2) надто малі, для того щоб могли сформуватися характеристичні магнітні домени. Другою можливістю є магнітокристалічна анізотропія, отримана введенням РЗМ-елементів. Така анізотропія є наслідком сильної спін-орбітальної взаємодії і того факту, що 4*f*-електрони захищені від впливу кристалічного поля. Однак Gd є єдиним РЗМ елементом, який проявляє нульовий орбітальний момент (4*f*-оболонка заповнена рівно наполовину) і, отже, не може сприяти магнітній анізотропії. Тож приймаючи до уваги отримані результати, можна констатувати, що в сплавах, які містять 2 ат. % Dy і Tb, легуючі додатки зумовлюють утворення локальної магнітної анізотропії, що призводить до значного зменшення магнітної сприйнятливості, збільшення магнітного необоротного ефекту та появи доменної структури з “відбитком пальців”. Для зменшення внутрішніх напружень (можливого джерела областей “відбитків пальців”) без зміни мікроструктури зразка, АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ були нами відпалені при T = 600 К протягом 1 год. Проте, як засвідчують зображення наведені на рис. 6.5, застосований відпал істотно не змінює структуру доменів.

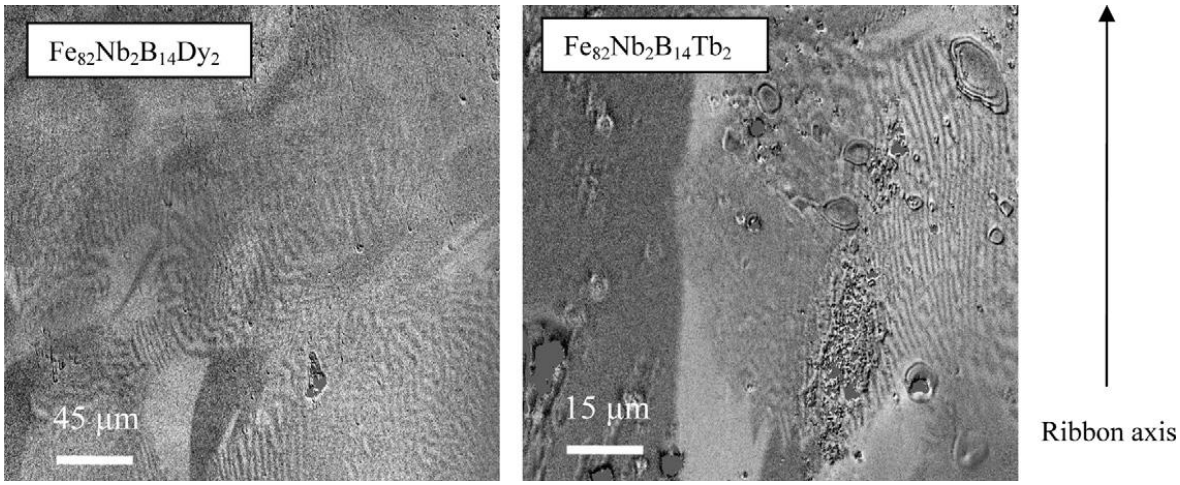


Рисунок 6.5 – Зображення магнітної доменної структури відпалених у вакуумі при 600 К протягом 1 год АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, отримані мікроскопією Керра.

6.3 Вплив елементного складу та термообробки на мікротвердість АМС на основі Fe [423]

Для оцінки механічних характеристик АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ = Y, Gd, Tb, Dy) використовували визначення мікротвердості за Вікерсом (H_v) для контактної та зовнішньої поверхонь вихідних та відпалених зразків. АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ відпалено за $T = 696$ К, а леговані АМС – 798 К протягом 1 год. Узагальнені в табл. 6.3 результати досліджень свідчать, що механічні параметри контактної та зовнішньої поверхонь АМС відрізняються, що зумовлено технологічними особливостями процесу виробництва металевих аморфних стрічок. Зокрема, мікротвердість зовнішньої поверхні вихідних АМС є помітно (на ~20–30%) більшою. Легування базового сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ рідкісноземельними елементами збільшує мікротвердість обох поверхонь стрічки. Приріст мікротвердості коливається у діапазоні 0,85–1,90 та 3,04–3,89 ГПа для контактної та зовнішньої поверхні, відповідно, та зумовлено зміною природи та

Таблиця 6.3 - Мікротвердість контактної (*к*) та зовнішньої (*з*) поверхонь вихідних та відпалених протягом 1 год АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$

АМС	Поверхня	$T_{відпалу}$, К	H_v, ГПа		
			Вихідні зразки	Відпалені	
				на повітрі	у вакуумі
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	*к*	696	8,73±0,30	9,65±0,34	11,30±0,36
	з		9,44±0,32	12,81±0,28	10,52±0,32
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	*к*	798	9,91±0,35	14,77±0,30	9,28±0,26
	з		12,48±0,18	12,42±0,29	10,30±0,27
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	*к*		9,58±0,28	11,18±0,27	9,76±0,34
	з		12,81±0,33	12,48±0,22	9,78±0,37
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	*к*		9,84±0,31	10,35±0,29	10,29±0,36
	з		12,93±0,27	11,86±0,34	9,99±0,15
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	*к*		10,63±0,37	15,61±0,24	11,75±0,32
	з		13,33±0,32	12,42±0,35	9,59±0,34

складу оксидних шарів, утворених на поверхні АМС унаслідок контакту з повітрям. Найбільше значення мікротвердості серед вихідних легованих сплавів характерне для сплаву $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$.

Відпал змінює механічні властивості досліджених АМС. Зокрема, мікротвердість контактної поверхні для усіх без виключення досліджених зразків зростає після одногодинного відпалу в атмосфері повітря на 10–50 %. Водночас мікротвердість базового сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ залишається найменшою серед усіх АМС. Щодо зовнішньої сторони, то мікротвердість у випадку Y- та Gd-легованих сплавів практично не змінюється, для Dy- та Tb-легованих –зменшується, а для базового сплаву – зростає. При цьому значення H_v стає практично однаковим (~12 ГПа) для усіх АМС незалежно від складу. Тож можна зробити висновок, що мікротвердість зразків у випадку відносно товстих поверхневих оксидних шарів, які формуються в умовах відпалу в атмосфері повітря, головно визначається властивостями оксидів елементів, яких у зразках є найбільше, а саме заліза та бору. В свою чергу утворення кристалів на поверхні під час відпалу у вакуумі сприяє збільшенню шорсткості, що зумовлює дефектну структуру поверхні, яка є однією з причин зменшення мікротвердості. Такий ефект спостерігається саме для зовнішньої поверхні цих зразків за виключенням базового АМС (табл. 6.3). Водночас мікротвердість контактної поверхні – навпаки зростає за рахунок вирівнювання мікрорельєфу, який для вихідних АМС є значно розвинутіший порівняно з зовнішньою стороною зразків. Тож загалом відпал у вакуумі призводить до зменшення різниці між механічними властивостями контактної та зовнішньої поверхонь відповідних сплавів. Проте також слід прийняти до уваги, що на механічні властивості досліджуваних АМС також впливають інші, окрім наноструктурування, перетворення в об’ємі АМС. Зокрема слід враховувати формування підчас відпалу міжкристалітних меж, які підвищують стійкість АМС до пружних деформацій.

На основі значень мікротвердості досліджених АМС розраховано значення меж текучості (σ_m) контактної та зовнішньої поверхонь вихідних та відпалених зразків (табл. 6.4), тобто напруження у сплавах, за якого він починає де-

Таблиця 6.4 - Межі текучості (σ_m) контактної (*к*) та зовнішньої (*з*) поверхонь вихідних та відпалених (протягом 1 год за температур, що відповідають першій стадії кристалізації) АМС

АМС	Поверхня	σ_m, ГПа		
		Вихідні зразки	Відпалені	
			на повітрі	у вакуумі
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	*к*	2,73±0,09	3,02±0,11	3,53±0,11
	з	2,95±0,10	4,00±0,09	3,29±0,10
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	*к*	3,10±0,11	4,62±0,09	2,90±0,08
	з	3,90±0,06	3,88±0,09	3,22±0,08
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	*к*	2,99±0,09	3,49±0,08	3,05±0,11
	з	4,00±0,10	3,90±0,07	3,06±0,12
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	*к*	3,08±0,10	3,23±0,09	3,22±0,11
	з	4,04±0,08	3,71±0,11	3,12±0,05
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	*к*	3,32±0,12	4,88±0,08	3,67±0,10
	з	4,17±0,10	3,88±0,11	3,00±0,11

формуватися пластично. Значення σ_m лежать в межах 2,73–4,17 ГПа для вихідних сплавів та в інтервалі 3,02–4,88 ГПа для зразків відпалених в атмосфері повітря, що свідчить про високу механічну тривкість сплавів системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ = Y, Gd, Tb та Dy). Загалом спостережувані закономірності щодо змін текучості в результаті термообробки фактично є ідентичні як для змін мікротвердості. Зокрема відпал у вакуумі призводить до зменшення різниці між величинами σ_m для зовнішньої та контактної сторін досліджених АМС.

Водночас, легування базового сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ рідкісноземельними елементами сприяє підвищенню меж текучості АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy), що розширяє галузі їхнього використання, де необхідна висока механічна тривкість металевих матеріалів [229, 230].

6.4 Корозійна тривкість АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ = Y, Gd, Tb, Dy) у водних розчинах

АМС є перспективними електродними матеріалами в електрокаталізі [231–237]. При цьому, як відомо, найінформативнішими є електрохімічні методи дослідження гетерогенних процесів, зокрема на поверхні електродів в агресивних середовищах. Тому, нами досліджено електрохімічну поведінку АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy) у водних розчинах NaCl та KOH.

6.4.1 Корозійна тривкість АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ = Y, Gd, Tb, Dy) у 0,05 М розчині NaCl [424, 425]

Дослідження корозії АМС методом циклічної вольтамперометрії здійснено у 0,05 М водному розчині NaCl (рис. 6.6). Унаслідок циклічної розгортки потенціалу відбувається зміна природи поверхні АМС-електродів. Потенціал корозії, який характеризує термодинамічну можливість іонізації поверхні, зсувається у бік додатніших значень для усіх вихідних АМС (табл. 6.5) в результаті потовщення поверхневої захисної оксидної плівки за анодної поляризації АМС-електродів. Водночас, щодо струмів корозії, то в ході циклювання простежуються осциляції цієї величини, що можна пояснити процесами ущільнення/розпушення поверхневого захисного шару в результаті виділення кисню (в анодній області потенціалів) та водню (в катодній області), а також неможливості досягнути стаціонарного стану за достатньо високої швидкості сканування потенціалу (s_E = 50 мВ/с).

Для порівняння можливих захисних антикорозійних властивостей самочинно сформованих під час зберігання на повітрі поверхневих оксидних шарів зразки АМС перед проведенням вольтамперометричних досліджень витримували у 37 % розчині HF протягом 30 с. Аналіз отриманих далі поляризаційних кривих (рис. 6.7, табл. 6.5) показує, що результатом такої попередньої обробки АМС-електродів є незначне зростання густини струму корозії для всіх РЗМ-ле-

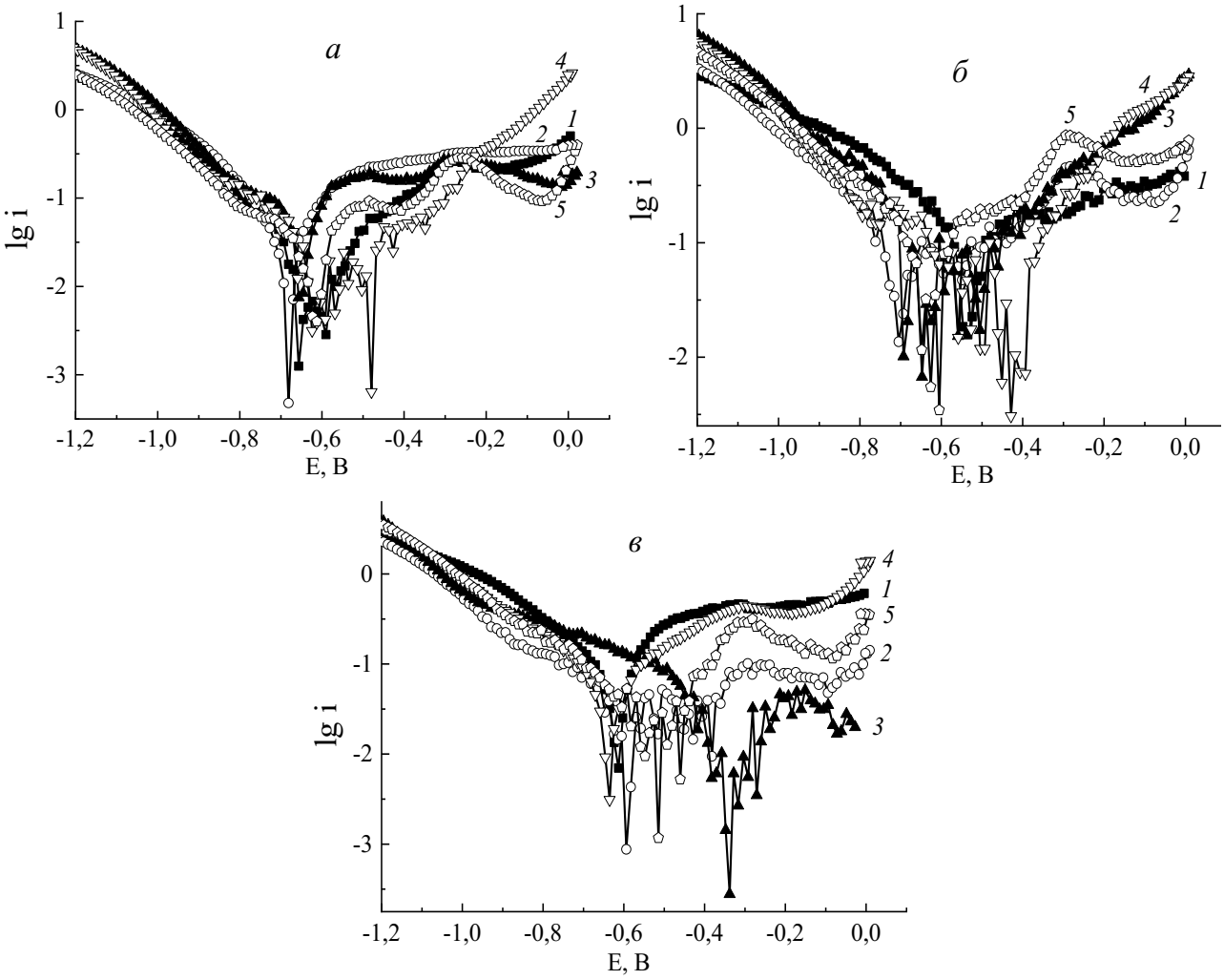


Рисунок 6.6 - Поляризаційні криві (п’ятий цикл сканування потенціалу; s_E = 50 мВ/с) вихідних (*а*) та відпалених протягом 1 год за температур першого фазового переходу (*б* – у повітрі; *в* – у вакуумі) АМС-електродів системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$: *1* – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$; *2* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *3* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *4* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *5* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$, (0,05 М розчин NaCl; T = 293 K)

гованих АМС (табл. 6.5). Такі зміни значень струмів корозії простежуються практично у межах 10^{-6} А/см^2, що дає змогу зробити висновок про стабільність поверхні в умовах експерименту, що пояснюється переходом поверхневих оксидів у нерозчинні фториди Fe(III) та РЗМ під час обробки розчином HF (див. розділ 5.5).

За прямолінійними ділянками, які починаються від потенціалу корозії на вольтамперних кривих, визначено швидкість окиснення та відновлення (b_{ox} та b_{red}, відповідно) оксидів поверхні АМС. Якщо відношення цих параметрів

Таблиця 6.5 - Вплив циклічного сканування потенціалу на електрохімічні характеристики вихідних АМС-електродів системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ у 0,05 М водному розчині NaCl до та після їх обробки 37 % водним розчином HF

АМС	Цикл	$i_{кор}\cdot10^6$, А/см^2	$E_{кор}$, В	b_{ox}/b_{red}	$i_{кор}\cdot10^6$, А/см^2	$E_{кор}$, В	b_{ox}/b_{red}
		Вихідні			Після травлення HF		
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	1	3,94	–0,70	0,58	7,16	–0,43	1,26
	2	7,61	–0,70	0,78	4,93	–0,52	0,47
	3	7,44	–0,68	0,89	4,68	–0,53	0,63
	4	4,00	–0,67	1,18	7,16	–0,50	1,54
	5	1,29	–0,66	1,64	4,54	–0,53	1,38
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	1	1,54	–0,70	1,26	19,50	–0,57	0,50
	2	2,90	–0,73	0,44	7,34	–0,33	0,50
	3	6,73	–0,67	1,62	9,85	–0,44	0,72
	4	8,65	–0,68	1,00	18,00	–0,41	0,45
	5	5,11	–0,66	1,66	68,05	–0,37	1,63
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	1	7,64	–0,58	0,97	8,34	–0,67	1,50
	2	4,34	–0,61	1,53	8,65	–0,74	0,82
	3	7,71	–0,47	1,44	8,30	–0,72	1,06
	4	2,93	–0,49	0,63	8,30	–0,68	0,76
	5	7,76	–0,50	1,78	8,18	–0,65	0,86
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	1	2,42	–0,68	1,39	4,80	–0,73	0,33
	2	4,28	–0,66	2,10	5,79	–0,66	2,21
	3	5,04	–0,64	0,14	13,70	–0,66	0,96
	4	1,01	–0,50	0,70	12,00	–0,64	1,98
	5	6,71	–0,48	2,04	5,06	–0,64	0,42
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	1	9,25	–0,65	1,93	5,54	–0,67	0,81
	2	5,39	–0,70	0,91	15,04	–0,61	3,42
	3	2,00	–0,69	1,10	7,49	–0,60	0,84
	4	3,24	–0,69	0,79	3,59	–0,60	0,71
	5	4,08	–0,61	2,06	9,76	–0,60	0,81

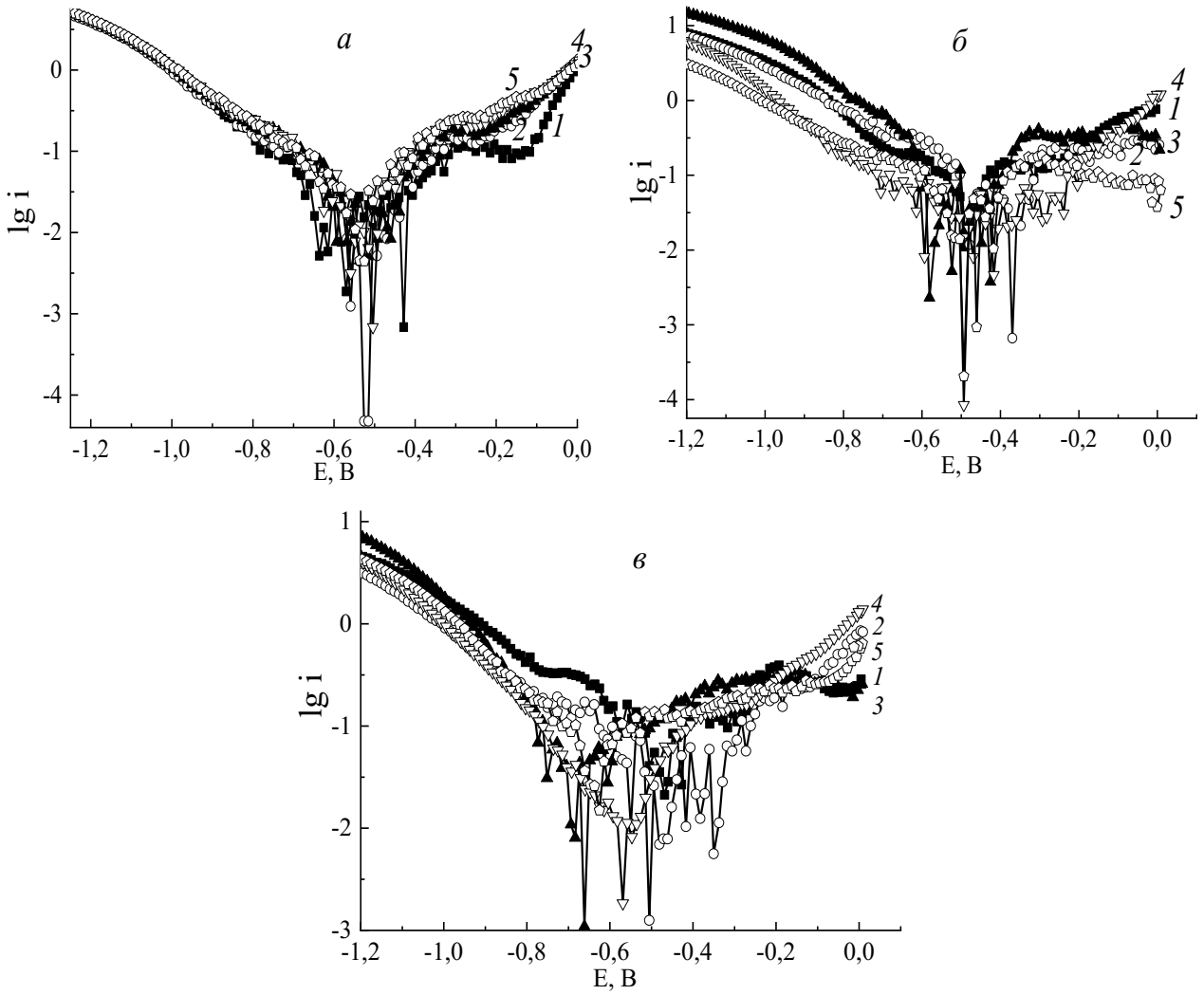


Рисунок 6.7 - Поляризаційні криві (п’ятий цикл сканування потенціалу; s_E = 50 мВ/с) вихідних (*а*) та відпалених протягом 1 год за температур першого фазового переходу (*б* – у повітрі; *в* – у вакуумі) АМС-електродів системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ попередньо витриманих у розчині HF протягом 30 с: *1* – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$; *2* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *3* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *4* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *5* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$, (0,05 М розчин NaCl; T = 293 К)

b_{ox}/b_{red} є більшим, ніж 1, то на поверхні АМС формується оксидно-гідроксидна пасивуюча плівка. Фактично всі значення b_{ox}/b_{red} легованих сплавів є вищими від базового АМС Fe–Nb–B, тобто РЗМ сприяють утворенню оксидних захисних шарів на поверхні АМС.

Інформативною для ідентифікації поверхневих окиснювальних процесів і формування захисних шарів на поверхні АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ є електрохімічна імпедансна спектроскопія. Опір на межі розчин | електрод (R_s) та

опір перенесення заряду через межу поділу фаз (R_{ct}) визначено нами із кривих Найквіста (рис. 6.8) та наведено в табл. 6.6. Опір перенесення заряду через межу поділу фаз АМС-електрод | 0,05 М розчин NaCl зростає в послідовності Dy < Y < Tb < Gd, досягаючи для АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ значення ~1,5 кОм, що свідчить про визначальний вклад саме оксидів РЗМ у величину поверхневого опору досліджуваних зразків та, відповідно, у підвищення корозійної тривкості, необхідної для практичного застосування АМС. При цьому найбільша розвинутість поверхні простежується для АМС, легованих Gd та Tb: ємність ПЕШ на

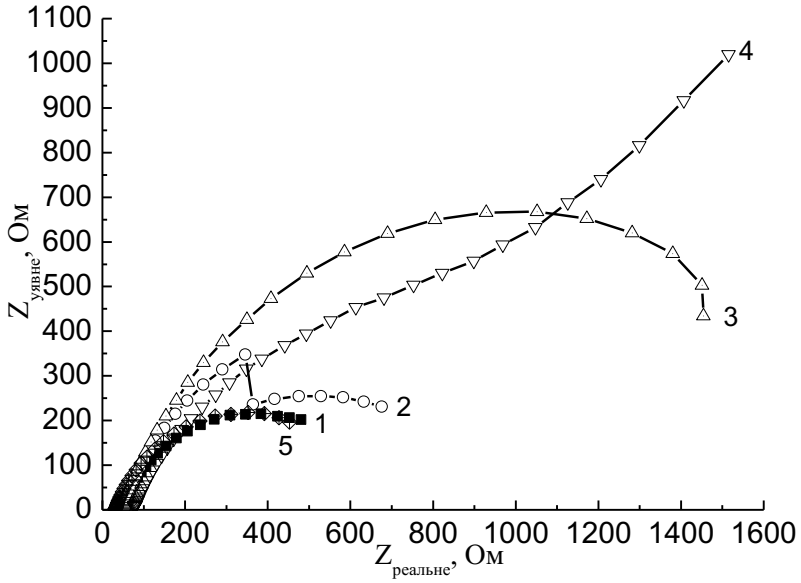


Рисунок 6.8 - Криві Найквіста для вихідних АМС у 0,05 М водному розчині NaCl: *1* – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$; *2* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *3* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *4* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *5* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$

Таблиця 6.6 - Імпедансні характеристики АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ у водному розчині 0,05 М NaCl

АМС	R_s, Ом	R_{ct}, Ом	C_{dl}, Ф·см$^{-2}$	n	R_f
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	45,3	649	$4{,}24\cdot10^{-4}$	0,7443	21,2
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	49,0	793	$2{,}78\cdot10^{-4}$	0,7909	13,9
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	48,4	1466	$7{,}37\cdot10^{-3}$	0,7688	36,4
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	54,9	972	$3{,}21\cdot10^{-1}$	0,7159	45,8
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	30,6	625	$4{,}61\cdot10^{-4}$	0,7678	23,1

межі АМС | 0,05 М розчин NaCl для цих електродів відповідно на один та три порядки перевищують дану характеристику для базового, а також Y- та Dy-легованих сплавів.

Нанокристалічні сплави у багатьох окисно-відновних процесах є активнішими каталізаторами порівняно з аморфними аналогами. Корозійна тривкість таких сплавів в результаті відпалу теж змінюється, що є важливим чинником у виборі оптимальних каталітичних систем. Тож АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ було відпалено в атмосфері повітря за $T = 696$ К, а леговані АМС – за $T = 798$ К протягом 1 год. Порівняння наведених у табл. 6.5 та 6.7 результатів свідчить, що корозійна тривкість відпалених Y-, Gd- та Dy-легованих сплавів дещо знизилася, про що свідчить зсув потенціалу корозії у бік від'ємніших потенціалів. Водночас густина струмів корозії для цих сплавів дещо зменшилася в результаті утворення на поверхні товстішого захисного оксигідроксидного шару. Відпал в атмосфері повітря суттєво покращує корозійну тривкість базового АМС, потенціал корозії якого зсувається в область вищих потенціалів більше як на 0,3 В. Проте його струми корозії зростають, що свідчить про утворення більш розпушеного поверхневого захисного шару. Окрім того, внаслідок відпалу значення відношень b_{ox}/b_{red} зменшуються для усіх досліджуваних АМС, тобто має місце руйнування пасиваційних поверхневих шарів із збільшення зовнішнього потенціалу.

Аналіз результатів, наведених у табл. 6.8 показує що, відпал у вакуумі, тобто нанокристалізація призводить до помітного збільшення тривкості легованих сплавів до корозії. Це підтверджує зсув $E_{кор}$ у бік додатніших значень, пониження $i_{кор}$, а також зменшення відношення b_{ox}/b_{red} , порівняно з вихідними та відпаленими у повітрі зразками. Найменш корозійнотривким є базовий сплав, нелегований РЗМ.

Обробка розчином HF зразків відпалених як в атмосфері повітря (рис. 6.7, *б*, табл. 6.7) так і у вакуумі (рис. 6.7, *в*, табл. 6.8) призводить до зростання струмів корозії АМС-електродів. Переведення оксидів у фториди суттєво зменшує міцність поверхневих шарів, які легко розтріскуються під дією механічних навантажень, які виникають під час електролізу. Проте за наявності товстішого

Таблиця 6.7 - Вплив циклічного сканування потенціалу на електрохімічні характеристики у 0,05 М водному розчині NaCl відпалених в атмосфері повітря АМС-електродів системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ до та після їх обробки 37 % водним розчином HF (тривалість відпалу 1 год; температура відпалу: 696 К для базового та 798 К для РЗМ-легованих АМС, відповідно)

АМС	Цикл	$i_{кор}\cdot10^6$, А/см^2	$E_{кор}$, В	b_{ox}/b_{red}	$I_{кор}\cdot10^6$, А/см^2	$E_{кор}$, В	b_{ox}/b_{red}
		Відпалені у повітрі			Після травлення HF		
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	1	1,18	–0,37	1,98	3,57	–0,58	1,25
	2	1,22	–0,28	0,88	2,35	–0,46	0,59
	3	3,05	–0,41	2,16	12,29	–0,51	0,33
	4	3,06	–0,38	0,39	6,47	–0,45	1,48
	5	3,92	–0,54	0,75	11,30	–0,49	0,71
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	1	5,39	–0,73	0,56	9,87	–0,64	1,04
	2	2,25	–0,73	0,47	6,54	–0,51	0,24
	3	2,90	–0,74	0,66	22,04	–0,43	4,42
	4	4,84	–0,73	0,51	3,92	–0,33	2,50
	5	1,39	–0,70	0,60	65,95	–0,37	0,67
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	1	3,60	–0,73	0,45	6,69	-0,64	1,09
	2	2,48	–0,54	1,31	24,48	–0,54	1,13
	3	1,86	–0,64	1,32	12,87	–0,56	0,93
	4	3,28	–0,63	1,70	8,11	–0,52	1,47
	5	6,82	–0,64	0,57	2,38	–0,58	0,11
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	1	1,50	–0,68	1,06	21,16	–0,75	0,40
	2	1,67	–0,36	3,67	8,03	–0,64	3,60
	3	1,37	–0,45	0,63	4,56	–0,58	0,54
	4	1,27	–0,46	0,53	1,06	–0,57	0,61
	5	3,20	–0,43	0,31	8,70	–0,50	0,43
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	1	5,59	–0,69	1,27	6,00	–0,58	0,77
	2	10,8	–0,71	0,67	77,26	–0,50	0,78
	3	2,16	–0,71	0,70	4,47	–0,50	1,46
	4	4,90	–0,65	0,64	1,99	–0,50	1,11
	5	3,44	–0,60	2,00	19,0	–0,49	1,77

Таблиця 6.8 - Вплив циклічного сканування потенціалу на електрохімічні характеристики у 0,05 М водному розчині NaCl відпалених у вакуумі АМС-електродів системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ до та після їх обробки 37 % водним розчином HF (тривалість відпалу 1 год; температура відпалу: 696 К для базового та 798 К для РЗМ-легованих АМС, відповідно)

АМС	Цикл	$i_{кор}\cdot10^6$, А/см^2	$E_{кор}$, В	b_{ox}/b_{red}	$i_{кор}\cdot10^6$, А/см^2	$E_{кор}$, В	b_{ox}/b_{red}
		Відпалені у вакуумі			Після травлення HF		
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	1	8,96	–0,62	1,28	13,10	–0,46	1,45
	2	8,96	–0,65	1,08	31,70	–0,45	6,21
	3	5,69	–0,65	1,10	11,90	–0,47	1,46
	4	13,81	–0,66	0,51	5,90	–0,46	1,16
	5	7,56	–0,61	1,55	21,80	–0,47	2,57
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	1	2,20	–0,41	0,93	12,5	–0,31	1,17
	2	2,39	–0,55	1,25	10,1	–0,28	1,49
	3	7,51	–0,55	1,16	10,15	-0,44	1,50
	4	4,18	–0,59	0,84	11,95	–0,35	1,19
	5	8,77	–0,59	0,91	10,25	–0,50	0,70
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	1	5,27	–0,32	0,33	6,80	–0,76	0,54
	2	1,86	–0,35	0,96	12,56	–0,75	0,38
	3	3,98	–0,35	0,90	2,23	–0,74	0,97
	4	9,76	–0,29	2,51	7,53	–0,71	0,95
	5	2,98	–0,34	1,00	1,15	–0,66	1,84
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	1	2,10	–0,57	1,59	6,37	–0,73	0,63
	2	2,45	–0,66	0,87	6,12	–0,69	0,55
	3	5,41	–0,66	0,63	1,50	–0,62	1,87
	4	3,33	–0,65	0,66	2,26	–0,62	0,70
	5	3,21	–0,63	1,05	1,97	–0,57	1,83
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	1	1,78	–0,50	1,24	8,58	–0,71	0,37
	2	3,21	–0,62	0,23	2,01	–0,73	0,45
	3	7,78	–0,58	0,87	7,96	–0,69	1,40
	4	1,82	–0,51	0,80	7,14	–0,67	1,71
	5	1,21	–0,51	1,40	1,54	–0,62	2,87

захисного шару (як це має місце після відпалу на повітрі, утворення фторидів є лише частковим, що навпаки підвищує корозійну стійкість зразків, зсуваючи $E_{кор.}$ в область вищих потенціалів.

Отже, легування АМС-електродів 2 ат. % РЗМ збільшує їхню корозійну тривкість в агресивному середовищі водного розчину NaCl, подібно як тривалий контакт поверхні АМС з агресивним середовищем в умовах циклічного сканування потенціалу, а також відпал зразків АМС у вакуумі [238].

6.4.2 Корозійна тривкість АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb, Dy) у лужному середовищі [426, 427]

Аморфні сплави на основі Fe з додатками 14 ат. % B та 2 ат. % Nb є корозійнотривкими в агресивних середовищах [239]. Ця особливість аморфних металевих матеріалів поряд з каталітичною активністю у процесі електролізу води стала підставою для використання їх у катодних реакціях виділення водню із лужних водних розчинів [240–246]. Тому нами оцінено корозійну стійкість системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb, Dy) у 1 М водному розчині КОН.

Зокрема методом потенціометрії досліджено кінетику усталення електродного потенціалу АМС-електродів протягом 20 хв. Як свідчать результати, наведені на рис. 6.9, початкові значення електродних потенціалів (E_0) за температури 288 К лежать в інтервалі –(0,19÷0,27) В і залежать від складу АМС, проте зі зростанням температури розчину зсуваються в область нижчих потенціалів. Окрім того, навіть незначне підвищення температури (на 5 К, до 293 К) суттєво змінює характер спостережуваних залежностей. Якщо при $T \le 288$ К в результаті контакту АМС з корозійним середовищем їхній потенціал, за виключенням базового сплаву, зростає, фактично досягаючи для Gd-, Tb- та Dy-легованих зразків рівноважного значення, то за температури 298 К для всіх сплавів електродний потенціал зменшується протягом усіх 20 хв спостережень. Отримані результати свідчать про нижчу корозійну тривкість (хімічну корозію) РЗМ-легованих АМС в 1 М водному розчині КОН за температур ≥ 298 К, а базового сплаву – навіть за T = 288 К, хоча легування базового сплаву 2 ат.%

РЗМ загалом підвищує їх корозійну стійкість. Тож саме T ~290 К можна вважати граничною щодо корозійної стійкості РЗМ-легованих АМС, а їх самих за підвищенням цієї характеристики можна розташувати в ряд:

$Fe_{84}Nb_2B_{14} < Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2 < Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2 < Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2 < Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$.

Підтверджують дані висновки також результати, наведені у табл. 6.9, а саме кінцеві (після 20 хвилинного контакту з агресивним середовищем) значення електродного потенціалу ($E_{кін}$) та різниця з його початковим значенням (ΔE).

Подальше збільшення температури (до 303 К) та концентрації КОН (до 6 моль/л) зсуває значення потенціалів електродів ще дальше в катодну область (від –0,5 для Gd- та Tb-легованих АМС до –1,2 В для базового сплаву). Проте,

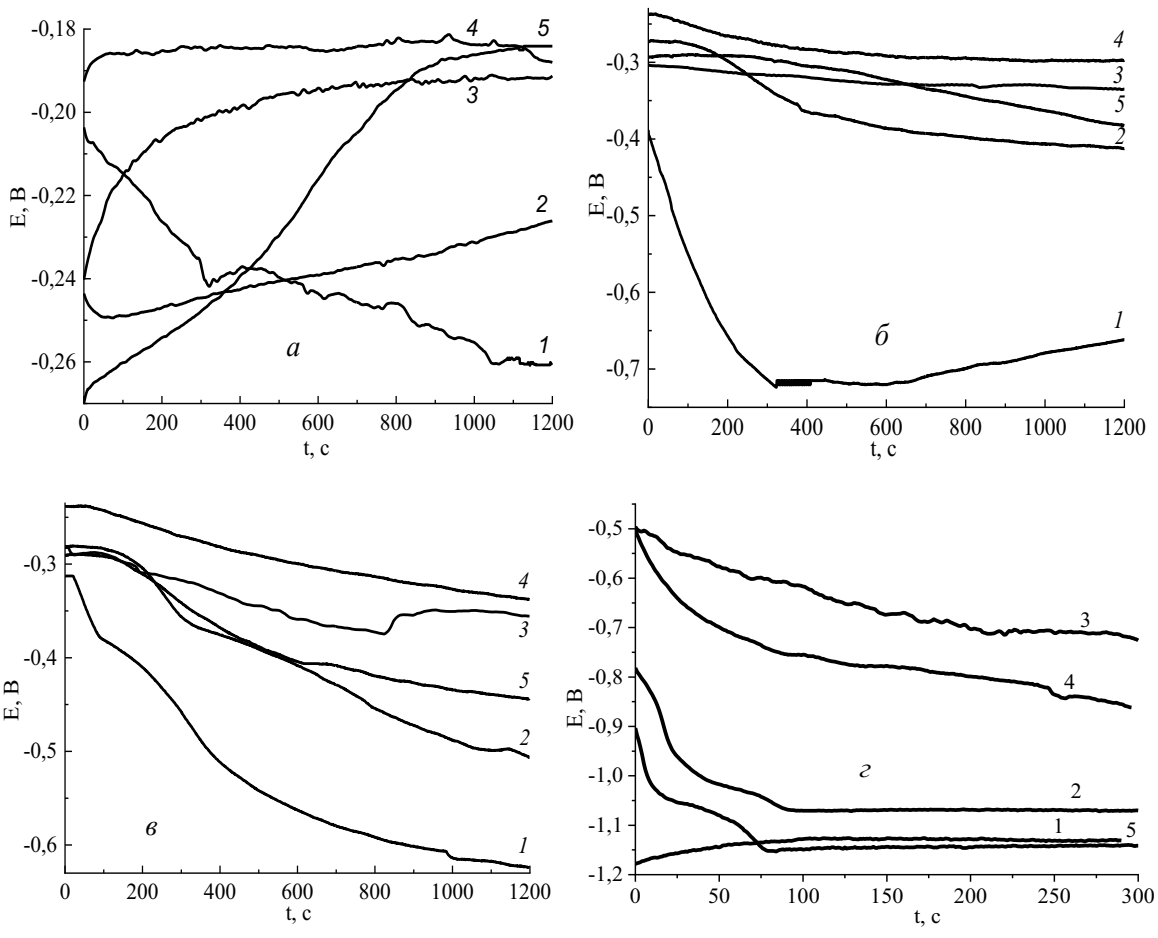


Рисунок 6.9 – Кінетика усталення потенціалу вихідних АМС-електродів в 1 М (*а–в*) та 6 М (*г*) розчинах КОН за температури 288 (*а*), 293 (*б*), 298 (*в*) та 303 К (*г*): *1* – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$; *2* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *3* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *4* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *5* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$.

Таблиця 6.9 - Результати хронопотенціометричного дослідження АМС-електродів системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb, Dy) за різних температур в 1 М водному розчині КОН

РЗМ	288 К			293 К			298 К		
	$-E_0$,В	$-E_{кін}$, В	$\|\Delta E\|$, В	$-E_0$, В	$-E_{кін}$, В	$\|\Delta E\|$, В	$-E_0$, В	$-E_{кін}$, В	$\|\Delta E\|$, В
-	0,20	0,26	0,06	0,39	0,66	0,27	0,31	0,62	0,31
Y	0,24	0,23	0,01	0,27	0,41	0,14	0,28	0,51	0,23
Gd	0,24	0,19	0,05	0,30	0,34	0,04	0,28	0,36	0,08
Tb	0,19	0,19	0,00	0,24	0,30	0,06	0,24	0,34	0,10
Dy	0,27	0,18	0,09	0,29	0,38	0,09	0,29	0.44	0,15

якщо потенціали сплавів $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ за таких умов практично досягають рівноважного значення вже через 100 с після контакту з агресивним середовищем (рис. 6.9, *г*), то для всіх інших АМС і надалі спостерігається зсув потенціалу в катодну область, який супроводжується активним формуванням окидно-гідроксидних пасиваційних поверхневих шарів (хімічною корозією зразків). З огляду на це всі подальші електрохімічні дослідження здійснювалися нами лише в 1 М розчині КОН за температур 288–298 К.

Саме за таких умов досліджено корозію вихідних АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy) методом циклічної вольтамперометрії (рис. 6.10-6.11). За вольтамперометричними даними розраховано потенціали ($E_{кор}$) та густини струмів ($i_{кор}$) корозії, а також коефіцієнти *a* та *b* рівняння Тафеля, узагальнені в таблицях 6.10-6.12.

Поляризаційні криві вихідних АМС-електродів за температури корозійного середовища 288 К наведено на рис. 6.10. Потенціал корозії всіх досліджуваних електродів лежить в околі –1,0 В, а потенціал пасивації в інтервалі –(0,7 ÷ 0,6) В. Поверхня електродів переходить у пасивний стан за досягнення потенціалу (потенціалу Фладе) близько –(0,3÷0,2) В, а депасивація спостерігається за $E > 0{,}55$ В (за виключенням базового сплаву, для якого $E_{депас.} = 0{,}44$ В). Водночас у хвилі відновлення за $E < (-0{,}1)$ В спостерігаються дві складові, а саме

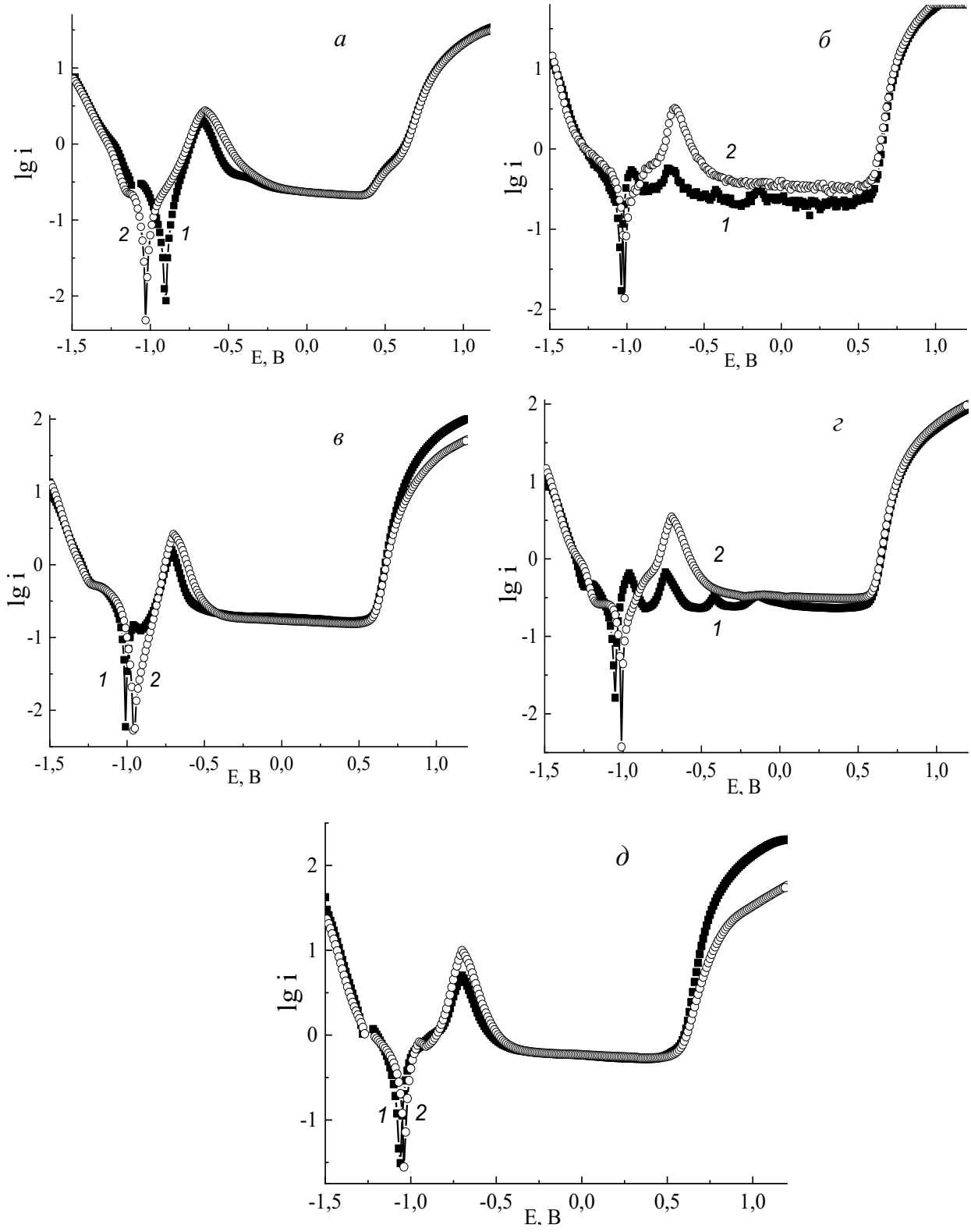


Рисунок 6.10 - Поляризаційні криві вихідних АМС-електродів (*1* – перший цикл; *2* – п'ятий цикл сканування) у 1 М водному розчині КОН за температури 288 К: $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ (*а*); $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ (*б*); $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ (*в*); $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ (*г*); $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ (*д*) (s_E = 50 мВ/с; інтервал сканування потенціалу: (–1,5)÷(+1,2) В)

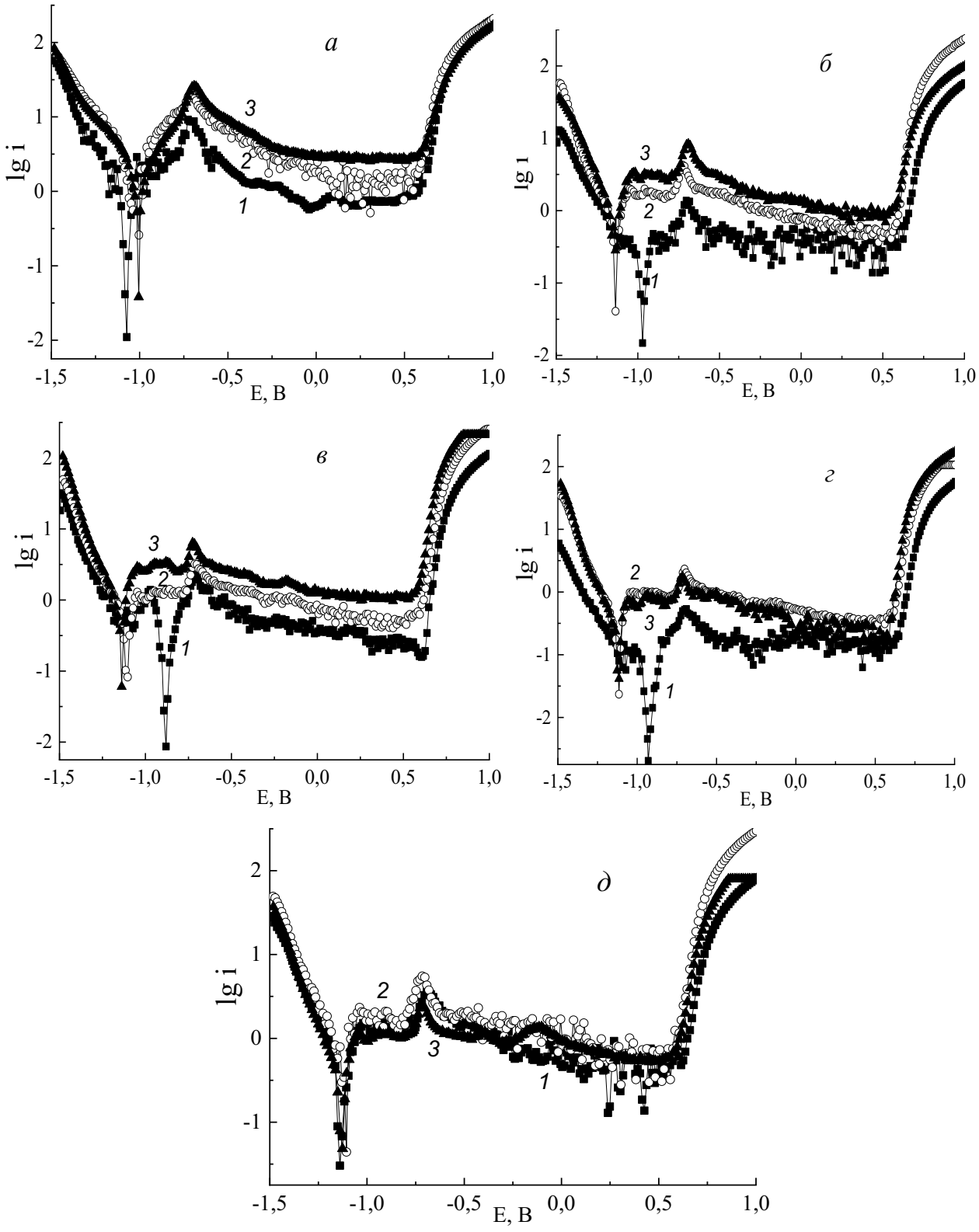


Рисунок 6.11 - Поляризаційні криві (1-ий цикл сканування потенціалу) вихідних АМС-електродів $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ (*а*), $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ (*б*), $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ (*в*), $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ (*г*) та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ (*д*) у 1 М водному розчині КОН за температур, К: *1* – 288; *2* – 293; *3* – 298.

Таблиця 6.10 - Електрохімічні характеристики вихідних АМС-електродів у 1 М водному розчині КОН за температури 288 К, отримані під час п'ятикратного циклічного сканування потенціалу у межах (–1,5)–(+1,2) В

АМС	Цикл	$E_{кор}$, В	$i_{кор}\cdot 10^5$, А/см^2	a_{red}, В	b_{red}, В	a_{ox}, В	b_{ox}, В
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	1	–0,90	0,9	–1,03	–0,07	–0,79	0,06
	2	–0,87	1,0	–0,89	–0,07	–0,74	0,07
	3	–0,86	0,5	–0,99	–0,06	–0,77	0,05
	4	–0,94	0,8	–1,04	–0,06	–0,81	0,07
	5	–1,02	0,5	–1,14	–0,06	–0,91	0,06
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Y_2$	1	–1,03	1,7	–1,15	–0,08	–0,93	0,03
	2	–1.00	3,2	–1,09	–0,07	–0,95	0,04
	3	–1,02	3,0	–1,12	–0,08	–0,95	0,05
	4	–1,02	0,9	–1,07	–0,03	–0,99	0,02
	5	–1,02	1,4	–1,10	–0,06	–0,97	0,03
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Gd_2$	1	–1,01	0,6	–1,10	–0,05	–0,94	0,03
	2	–0,97	0,4	–1,04	–0,03	–0,81	0,08
	3	–0,90	0,2	–1,04	–0,06	–0,79	0,05
	4	–0,91	0,1	–1,02	–0,04	–0,82	0,03
	5	–0,95	0,1	–1,06	–0,05	–0,79	0,08
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Tb_2$	1	–1,05	1,6	–1,15	–0,07	–0,99	0,04
	2	–1,00	1,4	–1,06	–0,03	–0,94	0,04
	3	–1,01	2,4	–1,09	–0,06	–0,95	0,04
	4	–1,01	0,4	–1,08	–0,03	–0,93	0,04
	5	–1,01	0,4	–1,06	–0,02	–0,95	0,03
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Dy_2$	1	–1,06	3,1	–1,15	–0,06	–0,99	0,06
	2	–1,04	0,7	–1,11	–0,04	–0,97	0,04
	3	–1,04	1,6	–1,12	–0,05	–0,99	0,03
	4	–1,04	2,9	–1,27	–0,07	–0,98	0,04
	5	–1,04	2,8	–1,13	–0,07	–0,98	0,04

відновлення іонів заліза поверхневого оксидного шару та виділення водню. Переходу між цими процесами відповідає перегин на поляризаційній залежності в області –(1,2÷1,3) В, положення якого визначається електрокаталітичною активністю відповідного АМС-електроду щодо реакції виділення водню (РВВ). Після 5-кратного циклічного сканування форма поляризаційних кривих прак-

Таблиця 6.11 - Електрохімічні характеристики вихідних АМС-електродів у 1 М водному розчині КОН за температури 293 К, отримані під час п’яти-кратного циклічного сканування потенціалу у межах (–1,5)–(+1,2) В

АМС	Цикл	$E_{кор}$, В	$i_{кор}\cdot 10^5$, А/см^2	a_{red}, В	b_{red}, В	a_{ox}, В	b_{ox}, В
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	1	–1,12	1,7	–1,18	–0,04	–1,06	0,04
	2	–1,06	0,7	–1,11	–0,02	–0,99	0,04
	3	–1,06	4,0	–1,14	–0,06	–0,97	0,07
	4	–1,06	7,6	–1,12	–0,06	–0,98	0,08
	5	–1,06	5,3	–1,11	–0,05	–0,98	0,07
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Y_2$	1	–1,09	0,3	–1,16	–0,03	–1,02	0,03
	2	–0,94	0,3	–1,04	–0,05	–0,83	0,05
	3	–0,99	2,2	–1,06	–0,04	–0,88	0,08
	4	–1,01	3,2	–1,08	–0,06	–0,91	0,07
	5	–1,02	0,8	–1,08	–0,03	–0,95	0,04
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Gd_2$	1	–1,09	1,6	–1,23	–0,06	–1,06	0,04
	2	–0,94	1,1	–1,16	–0,06	–0,99	0,04
	3	–0,99	0,8	–1,13	–0,04	–0,99	0,03
	4	–1,01	2,0	–1,13	–0,04	–0,96	0,06
	5	–1,02	0,5	–1,12	–0,03	–1,00	0,02
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Tb_2$	1	–1,02	2,9	–1,09	–0,05	–0,99	0,02
	2	–1,03	4,5	–1,07	–0,04	–0,92	0,04
	3	–1,01	3,3	–1,06	–0,04	–0,97	0,03
	4	–1,02	2,5	–1,05	–0,02	–0,99	0,02
	5	–1,02	2,9	–1,08	–0,04	–0,99	0,02
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Dy_2$	1	–1,18	1,2	–1,26	–0,04	–1,11	0,05
	2	–1,08	1,5	–1,19	–0,07	–1,01	0,04
	3	–1,07	0,1	–1,17	–0,05	–1,02	0,03
	4	–1,06	1,4	–1,15	–0,05	–1,01	0,03
	5	–1,06	1,2	–1,15	–0,06	–1,00	0,03

тично не змінюється, що вказує на відсутність руйнування поверхні АМС в ході поляризації. Проте слід відмітити деяке зменшення густини струму виділення водню та кисню для окремих електродів (рис. 6.10, *в* та *д*), а також зростання струмів за потенціалу пасивації, що пов’язано, очевидно зі зміною морфології та товщини захисного поверхневого шару.

Таблиця 6.12 - Електрохімічні характеристики вихідних АМС-електродів у 1 М водному розчині КОН за температури 298 К, отримані під час п'ятикратного циклічного сканування потенціалу у межах (–1,5) –(+1,2) В

АМС	Цикл	$E_{кор}$, В	$i_{кор}\cdot 10^5$, А/см^2	a_{red}, В	b_{red}, В	a_{ox}, В	b_{ox}, В
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	1	–1,07	0,63	–1,14	–0,04	–0,98	0,04
	2	–1,07	3,89	–1,14	–0,07	–0,95	0,07
	3	–1,07	1,45	–1,14	–0,05	–0,98	0,05
	4	–1,07	1,48	–1,14	–0,04	–0,99	0,06
	5	–1,07	5,37	–1,14	–0,06	–0,99	0,08
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Y_2$	1	–0,99	4,37	–1,03	–0,04	–0,94	0,05
	2	–0,96	45,71	–0,98	–0,07	–0,93	0,08
	3	–0,96	66,07	–0,97	–0,08	–0,95	0,09
	4	–0,97	4,27	–1,00	–0,04	–0,93	0,04
	5	–0,97	4,37	–1,00	–0,04	–0,94	0,04
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Gd_2$	1	–0,78	4,47	–0,87	–0,07	–0,74	0,03
	2	–0,87	0,52	–0,95	–0,04	–0,79	0,04
	3	–0,85	4,07	–0,97	–0,08	–0,77	0,07
	4	–0,87	1,27	–0,98	–0,06	–0,79	0,05
	5	–0,89	0,52	–0,99	–0,05	–0,82	0,04
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Tb_2$	1	–1,13	4,37	–1,17	–0,05	–1,08	0.04
	2	–1,03	33,88	–1,04	–0,07	–1,00	0,07
	3	–1,05	5,89	–1,08	–0,03	–1,01	0,04
	4	–1,05	23,99	–1,07	–0,07	–1,02	0,07
	5	–1,04	31,62	–1,07	–0,08	–1,01	0,07
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Dy_2$	1	–1,09	131,83	–1,06	–0,10	–1,09	0,06
	2	–1,02	177,83	–0,97	–0,12	–1,03	0,07
	3	–1,04	22,91	–1,05	–0,05	–1,02	0,03
	4	–1,03	69,18	–1,03	–0,07	–1,03	0,05
	5	–1,03	194,98	–0,99	–0,12	–1,06	0,07

Підвищення температури корозійного середовищ від 288 до 293 і далі – до 298 К пришвидшує усі електрохімічні процеси (табл. 6.10–6.12), що проявляється у вертикальному «зсуві» поляризаційних кривих. Щодо характеристикних потенціалів, то слід відмітити, що зростання температури електроліту призводить до зміщення лише потенціалів корозії на 0,1–0,3 В в катодну область,

що є свідченням зниженням їхньої корозійної тривкості. Максимальне зміщення простежується для Gd-легованого АМС (рис. 6.11, *в*), тоді як для його Dy-легованого аналога (рис. 6.11, *д*) подібні зміни є мінімальними.

Детальніший аналіз результатів вольтамперометричних досліджень можна провести на основі даних табл. 6.10–6.12. Він свідчить, що унаслідок тривалого контакту з агресивним середовищем потенціали корозії за T = 288 К для АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ зсуваються в катодний бік (табл. 6.10). У випадку РЗМ-легованих сплавів потенціали корозії незначно (на <0,05 В) зміщуються в анодний бік, а струми корозії, дещо зменшуються, що свідчить про підвищення корозійної тривкості і самочинний захист поверхні у агресивному лужному середовищі. Водночас порівняння значень потенціалів і струмів корозії зразків АМС систем $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy) в 1 М водному розчині калій гідроксиду за температури 293 К (табл. 6.11), одержаних унаслідок п'ятикратного циклічного сканування потенціалу в межах (–1,5)–(+1,2) В, свідчить, що легування сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ рідкісноземельним елементом приводить до незначного зміщення потенціалів корозії в анодний бік на 0,02–0,10 В. Струми корозії в таких умовах залежать від дифузійної і кінетичної складової, які одночасно впливають на поляризацію електрода і викликають коливання значень $i_{кор}$. Однак ці коливання простежуються практично у межах $(0–2)\cdot10^{-5}$ А/см^2, що дає змогу зробити висновок про стабільність поверхні в умовах експерименту.

Унаслідок підвищення температури корозійного середовища до 298 К дифузійна складова поляризаційного механізму корозії зменшується настільки, що перестає контролювати загальну швидкість процесу. У цьому випадку підвищуються струми поляризації за рахунок пришвидшення перенесення електронів, що чітко помітно для АМС легованих Y, Tb та особливо Dy (табл. 6.12). Аналіз даних у табл. 6.10–6.12 свідчить, що абсолютні значення коефіцієнтів a_{Red} і a_{Ox} в ході циклювання електродів у більшості випадків зменшуються та зростають відповідно. Такий характер залежностей можна пов'язати з процесами виділення газів під час електролізу, а саме розрихленням захисного шару підчас катодної поляризації в області E < (–1,1) В (виділення водню) та

його ущільнення підчас виділення кисню ($E >$ 0,7 В), що уможливлює окиснення компонентів АМС під поверхнею захисного шару. Водночас спостережувані виключення щодо цих закономірностей можна пояснити впливом природи легуючих РЗМ насамперед на щільність оксогідроксидних захисних шарів та зростанням швидкості електрохімічних процесів (параметри b_{Red} і b_{Ox}), особливо при підвищенні температури електроліту (корозійного середовища) до 298 К (табл. 6.12).

Відпал аморфних сплавів змінює їх структурний стан і, відповідно, фізико-хімічні властивості, зокрема корозійну тривкість. Результати хронопотенціометричних досліджень електрохімічних характеристик попередньо відпалених протягом години у атмосфері повітря АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ наведено у табл. 6.13 та на рис. 6.12. Відпал атмосфері повітря зменшує початковий потенціал E_0 АМС-електродів, а загалом схильність до корозії (окиснення поверхні) порівняно зі сплавами у вихідному стані зменшується, але, з огляду на складність отриманих кінетичних залежностей (рис. 6.12), лише після 400–600 с контакту з електролітом. При цьому відпалені леговані сплави, подібно як вихідні аналоги в 1 М водному розчині КОН є корозійно тривкішими порівняно з базовим $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ незалежно від температури розчину.

Таблиця 6.13 - Результати хронопотенціометричного дослідження відпалених протягом 1 год за температур першого фазового переходу в атмосфері повітря АМС-електродів системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy): у 1 М водному розчині КОН за різних температур

РЗМ	288 К			293 К			298 К		
	$-E_0$,В	$-E_{кін}$, В	$\|\Delta E\|$, В	$-E_0$, В	$-E_{кін}$, В	$\|\Delta E\|$, В	$-E_0$, В	$-E_{кін}$, В	$\|\Delta E\|$, В
–	0,72	0,53	0,19	0.52	0.53	0,01	0,56	0,55	0,01
Y	0,50	0,40	0,10	0,52	0,39	0,13	0,48	0,55	0,07
Gd	0,34	0,37	0,03	0,41	0,36	0,05	0,41	0,29	0,12
Tb	0,33	0,35	0,02	0,39	0,40	0,01	0,34	0,35	0,01
Dy	0,37	0,39	0,02	0,44	0,32	0,12	0,46	0,34	0,12

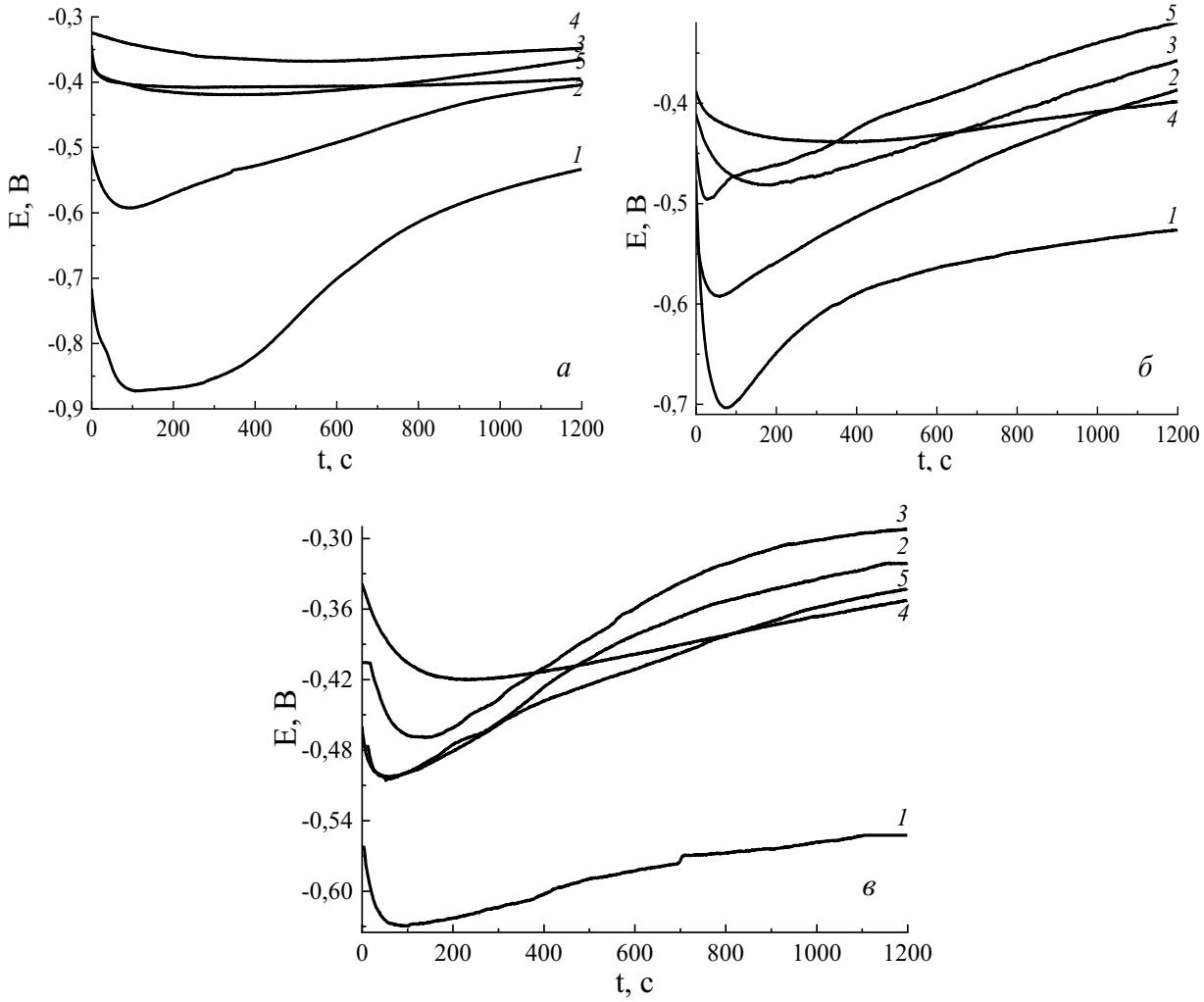


Рисунок 6.12 – Хронопотенціометричні криві в 1 М розчині КОН попередньо відпалених в атмосфері повітря АМС-електродів за температур 288 (*а*), 293 (*б*) та 298 К (*в*): *1* – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$; *2* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *3* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *4* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *5* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ (тривалість відпалу – 1 год; температури відпалу відповідають максимуму першого фазового переходу).

Загалом усталення потенціалу відпалених в атмосфері повітря АМС-електродів відбувається двостадійно. Перша стадія – це швидке зниження потенціалу протягом 30–100 с після контакту з електролітом, зумовлене корозією активованої відпалом АМС. Проте в результаті формування захисного оксидно-гідроксидного шару процес розчинення-іонізації уповільнюється і надалі потенціал електрода зростає (друга стадія). Проте як свідчать залежності, наведені на рис. 6.12, навіть після 20 хв спостережень потенціал електродів не досягає рівноважного значення. Це свідчить, що процеси корозії тривають і надалі, а тому

не вдається досягнути рівноважного стану (рівноважного значення електродного потенціалу) Окремо слід відмітити декілька особливостей щодо впливу температури на кінетику усталення електродного потенціалу Насамперед, внаслідок прискорення усіх процесів, які відбуваються в системі, зокрема корозії і, відповідно, формування оксо-гідроксидного шару, зі збільшенням температури зменшення електродного потенціалу на першій стадії простежується у меншій мірі. Так наприклад, за T = 288 К потенціал базового сплаву досягає мінімального значення –0,87 В, тоді як при 293 і 298 К – лише –0,71 та –0,66 В, відповідно. Окрім того, на відміну від вихідних сплавів, зміна температури електроліту більш неоднозначно впливає на корозійну тривкість відпалених РЗМ-легованих АМС (див. рис. 6.12 та табл. 6.13). Якщо базовий сплав характеризується найменшою корозійною тривкістю незалежно від температури, то серед легованих найбільш корозійно стійким (характеризується максимальним значенням $E_{кін.}$) є Tb-, Dy- та Gd-леговані відповідно за температур 288, 293 та 298 К, що свідчить, очевидно, про головний вплив на усталення електродного потенціалу морфології захисного шару, який формується під час контакту АМС з 1 М водним розчині КОН.

Результати циклічної вольтамперометрії відпалених в атмосфері повітря АМС в 1 М розчині КОН за температур 288, 293 та 298 К наведено на рис. 6.13 та у табл. 6.14–6.16. Унаслідок п’ятикратного сканування потенціалу такі АМС-електроди набувають вищої корозійної тривкості за рахунок утворення пасивуючих шарів: потенціал корозії, головно, зсувається в анодний бік, а струми корозії зменшуються (табл. 6.14–6.16). Проте порівняння цих результатів з даними для вихідних зразків (рис. 6.11 та табл. 6.10–6.12) показало, що потенціал корозії хоча дещо і зміщується в анодну сторону, проте в більшості випадків суттєво зростають струми корозії зразків, що, на нашу думку, свідчить про більшу розпушеність поверхневих оксидних шарів за потенціалу корозії. Такі результати перебувають у деякому протиріччі з тим фактом, що струми, які протікають через попередньо відпалені АМС-електроди після досягнення потенціалу Фладе, є суттєво нижчими порівняно з вихідними сплавами. Проте

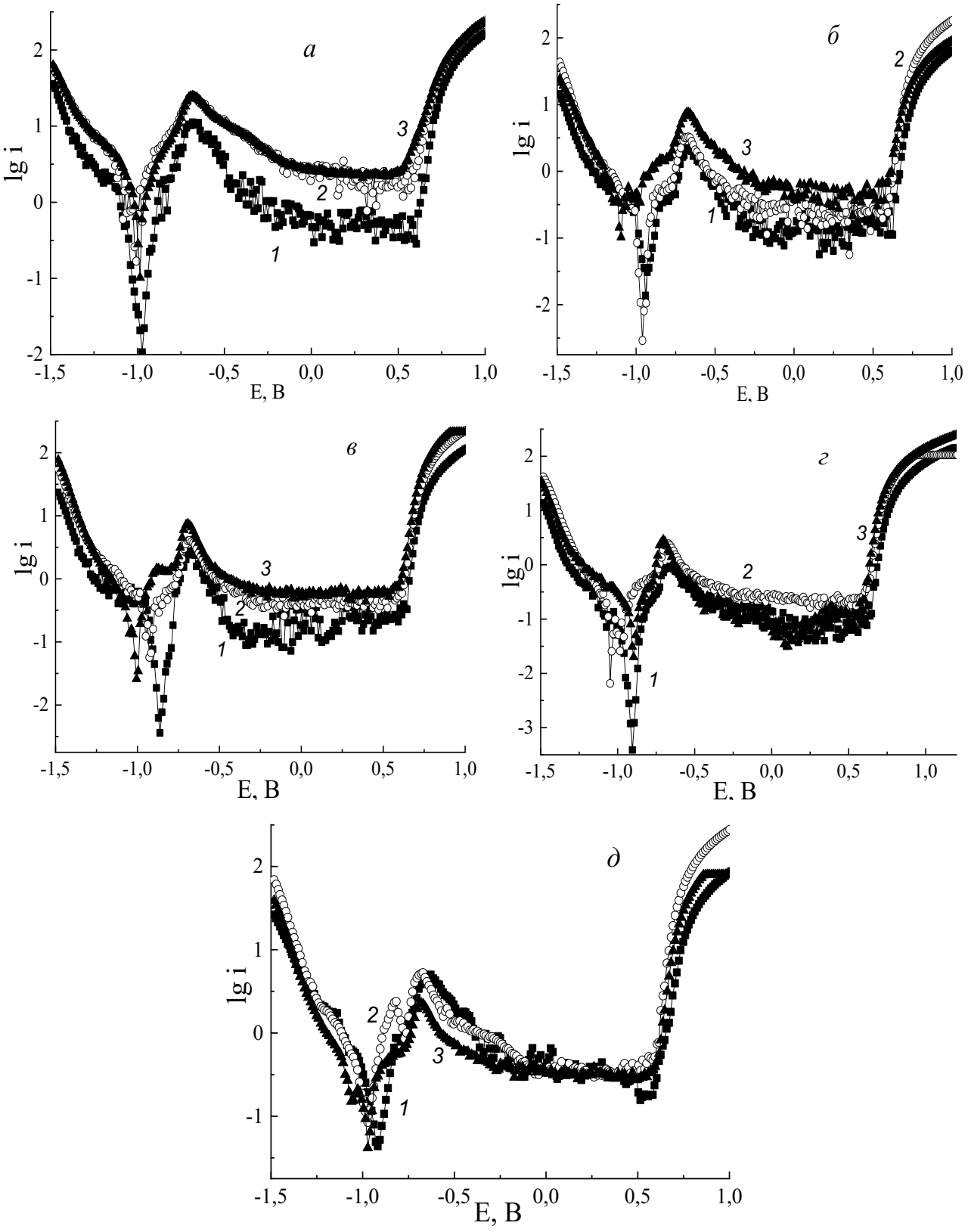


Рисунок 6.13 - Поляризаційні криві (п’ятий цикл сканування потенціалу; s_E = 50 мВ/с) у 1 М водному розчині КОН відпалених в атмосфері повітря сплавів $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ (*а*), $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ (*б*), $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ (*в*), $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ (*г*), $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ (*д*) за температур, К: *1* – 288; *2* – 293; *3* – 298

Таблиця 6.14 - Електрохімічні характеристики попередньо відпалених в атмосфері повітря АМС-електродів у 1 М водному розчині КОН за температури 288 К, отримані під час п’ятикратного циклічного сканування потенціалу в межах –(1,5)–(+1,2) В

АМС	Цикл	$E_{кор}$, В	$i_{кор}\cdot10^5$, А/см^2	a_{red}, В	b_{red}, В	a_{ox}, В	b_{ox}, В
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	1	–1,08	3,98	–1,11	–0,02	–1,03	0,02
	5	–0,97	1,07	–1,08	-0,05	–0,89	0,04
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Y_2$	1	–0,97	1,51	–1,03	–0,04	–0,91	0,05
	5	–0,94	1,38	–1,02	–0,05	–0,82	0,07
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Gd_2$	1	–0,88	0,87	–0,93	–0,03	–0,80	0,05
	5	–0,86	0,36	–0,94	–0,04	–0,75	0,05
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Tb_2$	1	–0,93	0,20	–1,08	-0,03	–0,81	0,04
	5	–0,90	0,04	–1,03	–0,04	–0,81	0,03
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Dy_2$	1	–1,14	1,35	–1,19	–0,03	–1,09	0,03
	5	–0,92	3,80	–1,03	–0,08	–0,81	0,07

Таблиця 6.15 - Електрохімічні характеристики попередньо відпалених в атмосфері повітря АМС-електродів у 1 М водному розчині КОН за температури 293 К, отримані під час п’ятикратного циклічного сканування потенціалу в межах –(1,5)–(+1,2) В

АМС	Цикл	$E_{кор}$, В	$i_{кор}\cdot10^5$, А/см^2	a_{red}, В	b_{red}, В	a_{ox}, В	b_{ox}, В
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	1	–1,00	26,3	–1,05	–0,07	–0,98	0,05
	5	–1,00	16,98	–1,04	–0,04	–0,97	0,05
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Y_2$	1	–1,13	4,17	–1,18	–0,40	–1,09	0,04
	5	–0,96	0,29	–1,02	–0,03	–0,89	0,03
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Gd_2$	1	–1,10	8,32	–1,16	–0,05	–1,06	0,04
	5	–0,92	6,76	–1,00	–0,06	–0,86	0,05
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Tb_2$	1	–1,11	2,34	–1,17	–0,04	–1,07	0,03
	5	–1,04	0,66	–1,11	–0,03	–0,97	0,03
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Dy_2$	1	–1,11	4,37	–1,15	–0,04	–1,08	0,02
	5	–0,97	8,51	–1,07	-0,09	–0,89	0,07

Таблиця 6.16 - Електрохімічні характеристики попередньо відпалених в атмосфері повітря АМС-електродів у 1 М водному розчині КОН за температури 298 К, отримані під час п’ятикратного циклічного сканування потенціалу у межах –(1,5)–(+1,2) В

АМС	Цикл	$E_{кор}$, В	$i_{кор}\cdot10^5$, А/см^2	a_{red}, В	b_{red}, В	a_{ox}, В	b_{ox}, В
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	1	–1,00	3,89	–1,04	–0,03	–0,97	0,03
	5	–0,98	10,23	–1,03	–0,05	–0,95	0,04
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Y_2$	1	–1,13	28,18	–1,18	–0,08	–1,10	0,06
	5	–1,09	10,23	–1,17	–0,07	–1,03	0,07
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Gd_2$	1	–1,14	6,03	–1,18	–0,04	–1,10	0,04
	5	–1,01	2,57	–1,09	–0,06	–0,94	0,04
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Tb_2$	1	–1,11	4,17	–1,18	–0,05	–1,07	0,04
	5	–0,90	1,2	-0,98	–0,05	–0,80	0,06
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Dy_2$	1	–1,13	4,79	–1,19	–0,05	–1,07	0,05
	5	–0,97	4,17	–1,08	–0,09	–0,89	0,06

даний факт можна легко пояснити, якщо врахувати, що після відпалу поверхневий шар буде збагачений сполуками заліза, які можуть оборотно окиснюватися/відновлюватися, змінюючи тим самим щільність/пористість захисного оксогідроксидного покриву. Дане припущення підтверджують, зокрема, значення a_{Red} та a_{Ox}, наведені в табл. 6.14–6.16.

6.5. Каталітичні властивості аморфних сплавів систем $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy) у лужному середовищі [428-431]

Для промислових електролізерів катодного виділення водню характерна висока поляризація робочого електрода, що, тим самим, спричиняє значні витрати електричної енергії. Тому головне завдання досліджень у цій області – максимально можливе підвищення ефективності процесу за рахунок зменшення енерговитрат. Як один з перспективних підходів до вирішення цієї проблеми запропоновано використовувати наноструктуровані електроди, що призводить до зниження перенапруги виділення водню, а також зростання швидкості

процесу внаслідок як збільшення ефективної робочої поверхні електрода, так і підвищення його електрокаталітичної активності [242–244]. З огляду на це, нами вивчено процеси електролітичного виділення водню з 1,0 М водного розчину КОН на вихідних та відпалених протягом години АМС-електродах системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy). АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ відпалено за Т = 696 К, а леговані АМС – 798 К, які відповідають температурам максимумів стадії нанокристалізації АМС (див. розділ 5).

Із даних, отриманих в результаті комплексних електрохімічних досліджень вихідних зразків АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ в 1,0 М водному розчині КОН за різних температур, розраховано коефіцієнти *a* і *b* рівняння Тафеля для процесу катодного виділення водню. Значення перенапруги (η) знаходили як різницю величини рівноважних потенціалів, визначених хронопотенціометрично, та значень потенціалів, отриманих підчас циклічної вольтамперометрії. З побудованих тафелівських залежностей перенапруги від lg *i* безпосередньо визначали значення констант *a* та *b*.

Аналіз результатів, узагальнених у табл. 6.17, показав, що унаслідок п’ятикратного сканування потенціалу значення коефіцієнтів рівняння Тафеля помітно не змінюються. Це свідчить про електрокаталітичну стабільність досліджених АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy) як електродів для добування водню з 1,0 М розчину КОН.

Значення констант *a* і *b* рівняння Тафеля для катодного виділення водню на попередньо відпалених в атмосфері повітря АМС-електродах розраховано аналогічно (табл. 6.18). Порівняння значень коефіцієнтів *a* і *b* для вихідних та відпалених сплавів показує, що для останніх характерні нижчі абсолютні значення параметра *a* та вищі абсолютні величини коефіцієнта *b*, а значить вони володіють кращою каталітичною активністю порівняно з вихідними зразками АМС. При цьому оптимальною температурою розчину електроліту для найефективнішого катодного виділення водню можна вважати 293 К, оскільки подальше збільшення температури розчину до 298 К вже незначно збільшує каталітичну активність досліджених АМС-електродів.

Таблиця 6.17 - Значення констант *a* (±0,01 В) і *b* (±0,01 В) рівняння Тафеля для катодного виділення водню з 1,0 М водного розчину КОН на вихідних АМС-електродах системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy)

АМС	Цикл	Температура, К					
		288		293		298	
		a, В	*b*, В	*a*, В	*b*, В	*a*, В	*b*, В
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	1	–0,96	–0,20	–0,55	–0,21	–0,64	–0,16
	5	–0,99	–0,19	–0,56	–0,18	–0,60	–0,19
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Y_2$	1	–1,04	–0,29	–0,89	–0,20	–0,57	–0,18
	5	–0,82	–0,24	–0,87	–0,24	–0,54	–0,20
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Gd_2$	1	–1,10	–0,23	–0,79	–0,18	–0,81	–0,25
	5	–1,11	–0,23	–0,79	–0,19	–0,81	–0,27
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Tb_2$	1	–1,11	–0,14	–1,08	–0,26	–0,81	–0,16
	5	–1,09	–0,18	–1,07	–0,16	–0,78	–0,22
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Dy_2$	1	–1,09	–0,14	–0,94	–0,15	–0.60	–0,17
	5	–1,08	–0,19	–0,95	–0,19	–0,51	–0,21

Змочування каталітичної поверхні реакційним середовищем є одним із чинників, які контролюють швидкість каталітичної реакції на межі фаз розчин | тверда поверхня. Розрахована нами методом крайового кута змочування робота адгезії W_a на межі базового сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ – дистильована вода становить 88,5 мДж/м^2. Легування базового сплаву 2 ат. % РЗМ підвищує роботу адгезії на поверхні аморфних сплавів $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ під час їх контакту з дистильованою водою (рис. 6.14, крива *a*). При цьому досліджені РЗМ-леговані АМС можна розташувати в наступній послідовності щодо зростання роботи адгезії:

$$Fe_{84}Nb_2B_{14}Dy_2 < Fe_{84}Nb_2B_{14}Tb_2 < Fe_{84}Nb_2B_{14}Gd_2 < Fe_{84}Nb_2B_{14}Y_2.$$

У випадку 1 М водного розчину КОН спостерігається інверсія описаних вище закономірностей: як для вихідних, так і відпалених в атмосфері повітря АМС максимальне значення роботи адгезії (~125 Дж/м^2) є характерне для базо-

Таблиця 6.18 - Значення констант *a* (±0,01 В) і *b* (±0,01 В) рівняння Тафеля для катодного виділення водню з 1,0 М водного розчину КОН на відпалених протягом 1 год в атмосфері повітря АМС-електродах системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy)

АМС	Цикл	Температура, К					
		288		293		298	
		a, В	*b*, В	*a*, В	*b*, В	*a*, В	*b*, В
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	1	–0,67	–0,15	–0,52	–0,23	–0,53	–0,21
	5	–0,67	–0,18	–0,54	–0,24	–0,55	–0,21
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Y_2$	1	–0,80	–0,28	–0,81	–0,17	–0,57	–0,22
	5	–0,87	–0,24	–0,82	–0,22	–0,66	–0,19
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Gd_2$	1	–0,85	–0,17	–0,83	–0,18	–0,88	–0,19
	5	–0,89	–0,19	–0,83	–0,19	–0,88	–0,26
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Tb_2$	1	–0,98	–0,22	–0,84	–0,16	–0,89	–0,15
	5	–0,97	–0,23	–0,84	–0,15	–0,89	–0,20
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Dy_2$	1	–0,83	–0,18	–0,86	–0,18	–0,88	–0,17
	5	–0,77	–0,23	–0,85	–0,19	–0,87	–0,19

вого сплаву, а його легування 2 ат. % РЗМ приводить до зменшення даного параметра (рис. 6.14, криві *б* та *в*). При цьому W_a для відпалених легованих зразків є приблизно на 20 Дж/м^2 менша порівняно з їх вихідними зразками, що свідчить про зміну, передусім, елементного складу поверхні АМС в результаті термообробки.

Проте, хоча адсорбційно-десорбційні процеси на поверхні АМС-електродів є достатньо важливим з точки зору хімічної рівноваги, та швидкість-визначальною є стадія перенесення електрона, яку характеризують значення коефіцієнта *b* рівняння Тафеля та густини струму обміну. Як показують отримані результати, найбільшими абсолютними значеннями *b* серед відпалених РЗМ-легованих АМС характеризуються сплави $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ (табл. 6.18), а струми обміну цих сплавів є найвищими (табл. 6.19), що свідчить про

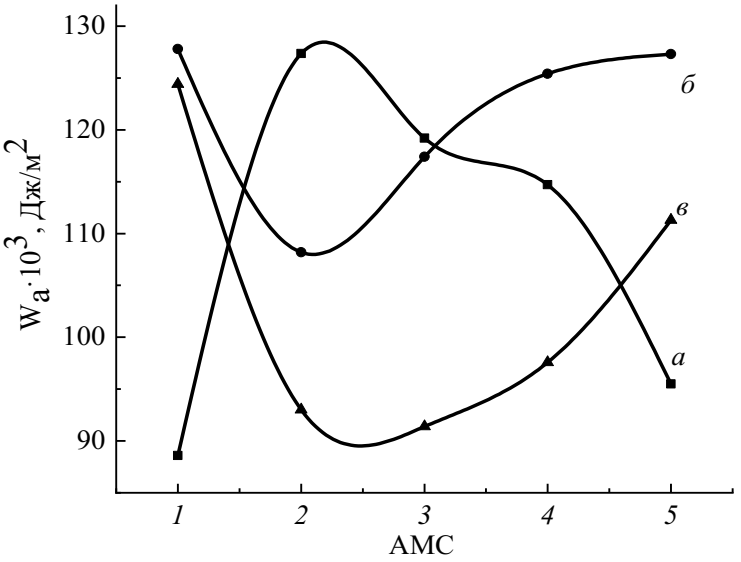


Рисунок 6.14 - Робота адгезії на межі вихідний АМС–дистильована вода (*а*); вихідний АМС – 1,0 М водний розчин КОН (*б*); відпалений АМС–1,0 М водний розчин КОН (*в*). АМС: *1* – $Fe_{84}Nb_2B_{14}$; *2* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$; *3* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$; *4* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$; *5* – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$

Таблиця 6.19 - Значення густини струмів обміну i_0 (мА/см^2) для катодного виділення водню з 1 М водного розчину КОН на вихідних (*вихід.*) та відпалених (*віднал.*) протягом 1 год в атмосфері повітря АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$

АМС	Цикл	Температура, К					
		288		293		298	
		вихід.	*віднал.*	*вихід.*	*віднал.*	*вихід.*	*віднал.*
		Густина струму обміну i_0, мА/см^2					
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	1	$1{,}6\cdot10^{-5}$	$3{,}4\cdot10^{-5}$	$2{,}4\cdot10^{-3}$	$5{,}5\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-4}$	$3{,}0\cdot10^{-3}$
	5	$6{,}2\cdot10^{-6}$	$1{,}9\cdot10^{-4}$	$7{,}7\cdot10^{-4}$	$5{,}6\cdot10^{-3}$	$7{,}0\cdot10^{-4}$	$2{,}4\cdot10^{-3}$
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Y_2$	1	$2{,}6\cdot10^{-4}$	$1{,}4\cdot10^{-3}$	$3{,}6\cdot10^{-5}$	$1{,}7\cdot10^{-5}$	$6{,}8\cdot10^{-4}$	$2{,}5\cdot10^{-5}$
	5	$3{,}8\cdot10^{-4}$	$2{,}4\cdot10^{-4}$	$2{,}4\cdot10^{-4}$	$1{,}9\cdot10^{-4}$	$2{,}0\cdot10^{-3}$	$3{,}8\cdot10^{-5}$
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Gd_2$	1	$1{,}7\cdot10^{-5}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$	$4{,}1\cdot10^{-5}$	$2{,}5\cdot10^{-5}$	$5{,}8\cdot10^{-4}$	$2{,}3\cdot10^{-5}$
	5	$1{,}5\cdot10^{-5}$	$2{,}1\cdot10^{-5}$	$7{,}0\cdot10^{-5}$	$4{,}3\cdot10^{-5}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$	$4{,}1\cdot10^{-4}$
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Tb_2$	1	$3{,}0\cdot10^{-7}$	$3{,}5\cdot10^{-5}$	$7{,}0\cdot10^{-5}$	$6{,}5\cdot10^{-6}$	$8{,}7\cdot10^{-6}$	$2{,}1\cdot10^{-6}$
	5	$1{,}8\cdot10^{-6}$	$6{,}1\cdot10^{-5}$	$1{,}1\cdot10^{-6}$	$2{,}5\cdot10^{-6}$	$2{,}9\cdot10^{-5}$	$3{,}6\cdot10^{-5}$
$Fe_{84}Nb_2B_{14}Dy_2$	1	$1{,}1\cdot10^{-6}$	$2{,}5\cdot10^{-5}$	$1{,}2\cdot10^{-6}$	$1{,}7\cdot10^{-5}$	$3{,}0\cdot10^{-4}$	$6{,}7\cdot10^{-6}$
	5	$2{,}1\cdot10^{-6}$	$4{,}5\cdot10^{-4}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$	$3{,}4\cdot10^{-5}$	$3{,}7\cdot10^{-3}$	$2{,}6\cdot10^{-5}$

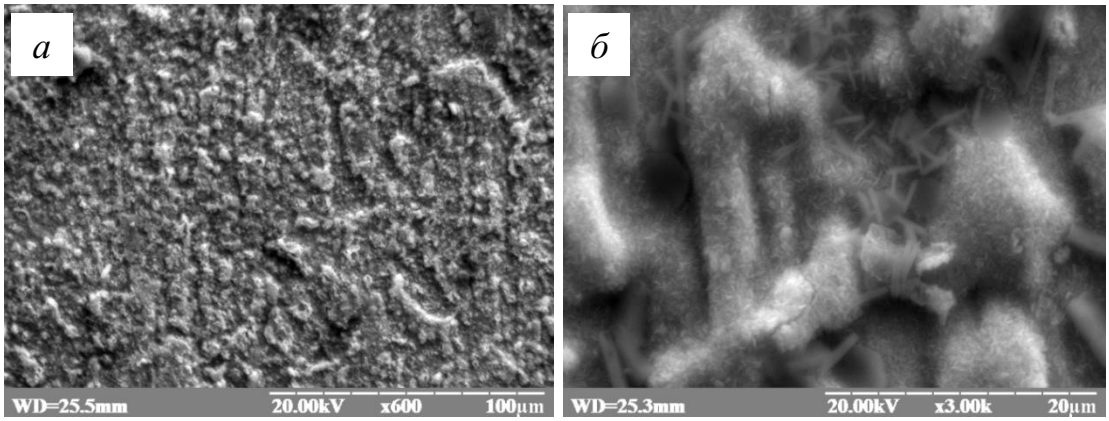


Рисунок 6.15 – СЕМ-зображення поверхні АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ після його використання як електрода для виділення водню з 1 М розчину КОН. Збільшення: ×600 (*а*), 3000 (*б*).

високу швидкість про проходження електрохімічної реакції виділення водню на їхній поверхні. При цьому визначальну роль відіграють мікроструктурні особливості поверхневих оксидно-гідроксідних шарів, які є активними центрами електрокаталізу (рис. 6.15). Як було показано вище методами електронної мікроскопії та EDX-спектроскопії (див. розділ 5), особливістю цих АМС є підвищений вміст Gd та Y в оксидно-гідроксидних плівках, що очевидно, й визначає їхні електрокаталітичні властивості.

Оскільки РЗМ-леговані АМС є корозійнотривкими матеріалами у лужному середовищі, а їх величина струмів обміну коливається у межах 10^{-6}–10^{-5} мА/см^2, то можна зробити висновок, що такі сплави є перспективними електродами тривалої дії. У зв’язку з цим аморфні сплави системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ були апробовані нами як електродні матеріали в макеті електролізера для добування водню з 1,0 М розчині КОН. Наведені у табл. 6.20 результати досліджень (питомий об’єм водню, виділеного протягом 1 год за потенціостатичного режиму електролізу; E = –1,1 В) свідчать, що легування базового АМС 2 ат. % РЗМ збільшує вихід водню у 1,5–5 разів. Водночас відпал зразків в атмосфері повітря завдяки підвищенню шорсткості поверхні призводить до зростання цієї характеристики на 1–2 порядки. Загалом, додатково приймають до уваги насамперед корозійну тривкість зразків, найперспективнішим електродним матеріа-

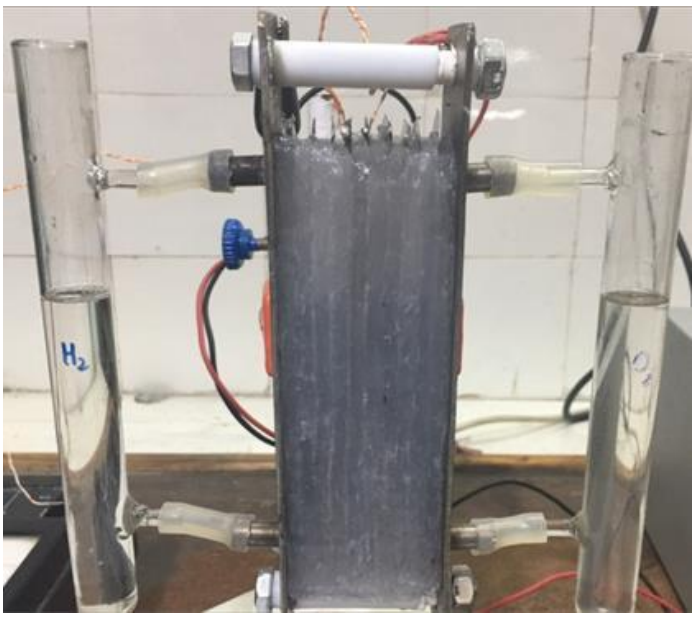


Рисунок 6.16 – Макет електролізера для добування водню з 1,0 М розчині КОН з використанням АМС як електродних матеріалів

Таблиця 6.20 – Питомий об’єм виділеного протягом 1 год водню під час електролізу 1,0 М водного розчину КОН на вихідних та відпалених в атмосфері повітря АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ в потенціостатичних умовах (E = –1,1 В)

Сплав	V_{H_2}, мл/см^2	
	Вихідні	Відпалені у повітрі
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	0,15	21,14
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	0,25	18,36
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	0,54	30,68
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	0,72	15,04
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	0,29	5,42

лом для електрохімічного виділення водню з лужних розчинів є відпалений на повітрі АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}Gd_2$.

Висновки до Розділу 6

Особливістю досліджень електричних властивостей АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$, де РЗМ – метали ітрієвої підгрупи (Y, Gd, Tb та Dy), є те, що їх

було проведено, на відміну від сплавів на основі Al (Розділ 4), окремо для обох поверхонь стрічкових зразків. Виявлено, що величина питомого електричного опору зовнішньої сторони стрічки (як до, так і після відпалу) є суттєво (на один-два порядки) вищою порівняно з контактною поверхнею, що пояснюється їх різною морфологією і, відповідно, різною товщиною захисного оксидного шару, який формується під час зберігання зразків на повітрі. Процеси нанокристалізації (структурні перетворення поверхні) суттєвіше впливають на електроопір контактної сторони АМС, для якої зміни питомого опору в результаті відпалу простежуються для всіх досліджених зразків. Водночас значення ρ для зовнішньої сторони зразків після відпалу у вакуумі базового, а також Gd- та Dy-легованих АМС є практично ідентичні.

З огляду на технологічні особливості процесу виробництва металевих аморфних стрічок, суттєва різниця між властивостями контактної та зовнішньої поверхонь простежується також щодо їх мікротвердості. Зокрема, для вихідних АМС мікротвердість зовнішньої поверхні є на ~20–30% більшою. Легування базового сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ рідкісноземельними елементами збільшує мікротвердість обох поверхонь стрічки (на 10–20 та 30–40 % для контактної та зовнішньої поверхні, відповідно), що зумовлено зміною природи та складу оксидних шарів, утворених на поверхні АМС унаслідок контакту з повітрям. Найбільше значення мікротвердості серед вихідних АМС характерне для Dy-легованого сплаву. Одногодинний відпал суттєво змінює механічні властивості досліджених АМС. За умови його реалізації в атмосфері повітря значення мікротвердості більш гладкої зовнішньої сторони вирівнюються (~12 ГПа), тоді як для контактної поверхні вони зростають на 10–50 % і коливаються у діапазоні 9,5–15,5 ГПа, що пов’язано, насамперед, з різним ступенем шорсткості різних поверхонь АМС. Під час відпалу на повітрі формуються відносно товсті поверхневі оксидні шари а значить мікротвердість таких зразків головно визначається властивостями оксидів елементів, яких у зразках є найбільше, а саме заліза та бору. В свою чергу відпал у вакуумі призводить до зменшення різниці між механічними властивостями контактної та зовнішньої поверхонь відпо-

відних сплавів. Внаслідок збільшенню шорсткості зовнішньої поверхні та, навпаки, вирівнювання мікрорельєфу контактної сторони мікротвердість зростає в першому випадку та зменшується в другому.

Магнітні ізотерми РЗМ-легованих (Y, Gd, Tb, Dy) АМС системи Fe–Nb–B за температури 2 К у магнітному полі з величиною індукції до 7 Тл, описують феро/феримагнітну поведінку зразків з насиченням нижче 1 Тл. Досягнута питома намагніченість насичення M_S залежить від природи РЗМ, знаходячись при $T = 2$ К в межах від 135 до 180 А·м^2/кг, і різко зростає за $T > 800$ К в результаті утворення нанокристалів заліза. Температури Кюрі (T_C) аморфної фази всіх АМС заходяться в температурному інтервалі 30 К. При цьому магнітні додатки РЗМ сприяють підвищенню температури Кюрі АМС, а саме чим вища температури Кюрі відповідного рідкісноземельного легуючого компонента сплаву, тим вище значення T_C відповідного сплаву (максимально для Gd - на 35 К порівняно з парамагнітним Y). Отримані значення магнітного моменту μ_{Fe} у досліджуваних сплавах показали, що додатки Y, Gd та Dy до 2 ат. % не впливають на магнітний момент Fe в аморфній матриці. Водночас деяке зниження μ_{Fe} у випадку сплаву $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ було пов’язане з флуктуаціями локальної магнітокристалічної анізотропії.

Окрім того з’ясовано, що досліджені АМС можуть бути розділені на дві групи залежно від величини спостережуваного магнітонеоборотного ефекту (МІ-ефект). Для сплавів першої групи (Y- та Gd-леговані АМС) характерні відносно низькі значення ступеня магнітної необоротності (МІ) – близько 5 % за низьких температур, тоді як у випадку другої групи (сплави леговані Dy та Tb) – більш ніж 50 % (при 2 К). Показано, що така різниця щодо величин МІ-ефекту пов’язана з формуванням специфічної магнітної доменної структури, а саме т. зв. структури “відбитків пальців”. яка викликає ефект блокування на атомному рівні саме для Tb- та Dy-легованих зразків. Також виявлено, що початкова магнітна сприйнятливість μ також суттєво відрізняється для цих двох груп сплавів. Якщо сплавам $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ характерне високе значення μ (530 та 750, відповідно), то у АМС другої групи додатки РЗМ викликають локальну

магнітну анізотропію, яка відповідає за зниження магнітної сприйнятливості майже у п’ять разів.

Результати циклічної вольтамперометрії показують, що під час поляризації АМС-електродів у 0,05 М водному розчині NaCl відбуваються зміни природи поверхні АМС-електродів. В результаті потовщення поверхневої захисної оксидної плівки (під час анодної поляризації) потенціал корозії зсувається у бік додатніших значень для усіх вихідних АМС. З’ясовано, що легування базового АМС Fe–Nb–B рідкісноземельними металами сприяє утворенню захисних шарів на поверхні АМС і, відповідно, підвищенню корозійної тривкості, головно за рахунок входження до їх складу оксо-гідроксидів саме РЗМ. При цьому опір перенесенню заряду через межу поділу фаз АМС-електрод | 0,05 М розчин NaCl залежно від використаних легуючих компонентів АМС зростає в послідовності Dy < Y < Tb < Gd.

Відпал в атмосфері повітря зсуває потенціалу корозії Y-, Gd- та Dy-легованих сплавів у бік від’ємніших потенціалів, проте зменшує густину струмів корозії в результаті утворення на поверхні товстішого захисного оксидного шару. Водночас щодо корозійної тривкості базового АМС, то для нього характерні протилежні тенденції. Відпал у вакуумі, тобто нанокристалізація, однозначно призводить до помітного збільшення тривкості легованих сплавів до корозії порівняно з вихідними та відпаленими у повітрі зразками. При цьому найменш корозійнотривким залишається базовий сплав, нелегований РЗМ.

Температурну залежність корозійної стійкості системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb, Dy) досліджено у 1 М водному розчині КОН. Встановлено, що саме T ~290 К можна вважати граничною щодо корозійної стійкості РЗМ-легованих АМС, а їх самих за підвищенням цієї характеристики можна розташувати в ряд:

$Fe_{84}Nb_2B_{14} < Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2 < Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2 < Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2 < Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$.

Потенціали корозії та пасивації всіх досліджуваних електродів в 1 М водному розчині КОН лежать в околі –1,0 В та в інтервалі –(0,7÷0,6) В, відповідно, перехід у пасивний стан спостерігається за досягнення потенціалу близько –(0,3

÷0,2) В, а депасивація – за $E > 0{,}55$ В. Циклювання практично не впливає на величини цих характеристичних потенціалів, проте дещо зменшує густини струмів виділення водню та кисню для окремих електродів, що пов'язано зі зміною морфології та товщини захисного поверхневого шару. Підвищення температури корозійного середовищ від 288 до 293 і далі – до 298 К пришвидшує усі електрохімічні процеси, що проявляється у вертикальному «зсуві» (максимальне – для Gd-легованого АМС) поляризаційних кривих та зміщенні лише потенціалів корозії на 0,1–0,3 В в катодну область.

Відпал в атмосфері повітря загалом зменшує схильність АМС до корозії в 1 М водному розчині КОН) порівняно зі сплавами у вихідному стані. При цьому базовий сплав характеризується найменшою корозійною тривкістю незалежно від температури, тоді як найбільш корозійностійкими є Tb-, Dy- та Gd-леговані АМС за температур 288, 293 та 298 К, відповідно. Унаслідок сканування потенціалу відпалені АМС-електроди набувають вищої корозійної тривкості, свідченням чого є незначний зсув потенціал корозії в анодний бік.

Водночас, незалежно від природи агресивного середовища (водні розчини NaCl або КОН) в ході циклювання АМС-електродів простежуються осциляції струмів корозії. Такий характер залежностей пов'язаний з процесами ущільнення/розпушення поверхневого захисного шару в результаті виділення кисню/водню (при $E > 0{,}7$ В та $E < (-1{,}1)$, відповідно), а також оборотних редокс-перетворень сполук заліза (особливо після відпалу зразків на повітрі). Водночас спостережувані виключення щодо цих закономірностей можна пояснити впливом природи легуючих РЗМ насамперед на щільність оксогідроксидних захисних шарів та зростанням швидкості електрохімічних процесів.

Аналіз коефіцієнтів рівняння Тафеля для вихідних та відпалених в атмосфері повітря АМС-електродах системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy) показав, що останні володіють кращою каталітичною активністю щодо РВВ з 1,0 М розчинів КОН. Результати їх апробації в макеті електролізера для добування водню ($E = -1{,}1$ В) показали збільшення виходу водню у 1,5–5 разів при переході від базового до РЗМ-легованих (2 ат. %) АМС та, відповідно, на

1–2 порядки при заміні вихідних сплавів на відпалені. З’ясовано, що найперспективнішим електродним матеріалом для електрохімічного виділення водню з лужних розчинів є відпалений на повітрі АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}Gd_2$, а оптимальною температурою розчину електроліту можна вважати 293 К.

ВИСНОВКИ

В роботі розв’язано важливу фундаментальну наукову проблему щодо впливу термічно ініційованих процесів нанокристалізації в аморфних металевих сплавах на основі алюмінію та заліза на їхню атомну структуру, міжфазну морфологію, елементний склад та фізико-хімічні властивості:

1. Вихідні зразки АМС систем Al–РЗМ–Ni/Fe (РЗМ ≡ Y, Gd та Dy) та Fe–Nb–B–РЗМ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb та Dy) володіють кластерною структурою, в формуванні якої беруть участь, переважно, атоми основних елементів, утворюючи гомоатомні пари Al–Al та Fe–Fe, а також атоми РЗМ та Ni/Fe (у випадку Al-АМС). Аналіз міжатомних відстаней свідчить про донор-акцепторну електронну взаємодію у парах Al–ПМ, а у парах Al-РЗМ простежується типовий металічний зв’язок. У випадку АМС на основі заліза можна стверджувати лише взаємодію РЗМ–B. Водночас зменшення відстані Fe–B, порівняно з сумою атомних радіусів елементів, зафіксовано лише у АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$, що може бути пов’язано з особливостями структури кластерів в присутності саме диспрозію.

2. Процес термічно ініційованої кристалізації аморфних металевих сплавів на основі як Al, так і Fe, протікає багатостадійно. Для першої стадії характерне утворення нанокристалів твердих розчинів легуючих РЗМ чи ПМ в основному компоненті сплаву. Підчас наступних стадій відбувається повна кристалізація зразків з утворенням, поряд з нанокристалами базових компонентів (Al чи Fe), інтерметалічних сполук, природа яких визначається складом відповідного АМС. З’ясовано, що збільшення кількості нанокристалів у зразках призводить до зменшення їх питомого опору, що в результаті пояснюється збільшенням кількості точок електричного контакту між окремими кристалами, наслідком збільшення розмірів нанокристалів (їхній ріст) є зворотний ефект.

3. Нанокристалізація сплавів системи Fe–Nb–B–РЗМ відбувається суттєво повільніше порівняно з Al-АМС, на що вказують отримані менші у 2–3 рази значення констант швидкості процесу, а також вищі значення температур кристалізації (на ~500 К) та енергій активації (на 100–300 кДж/моль). При цьому помітний вплив на термічну стабільність досліджених АМС-систем має їхній елементний склад. Показано, що заміна 2 ат. % заліза на РЗМ у базовому сплаві $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ однозначно призводить до зростання термостабільності зразків, свідченням чого є зростання енергії активації легованих сплавів у 2–2,5 рази порівняно з базовим АМС. У випадку системи Al–РЗМ–Ni/Fe подібний результат простежується при легуванні АМС залізом (діапазон нанокристалізації зміщується майже на 100 К до вищих температур), тоді як заміна Y на Dy/Gd понижує температуру нанокристалізації (на ≈20–30 К).

4. Встановлено, що первинна кристалізація (нанокристалізація) відбувається за механізмом гетерогенного зародження. Початкові атомні кластери виконують роль зародків нанокристалів, які виділяються з аморфної фази в результаті відпалу. Розмір нанокристалів, які формуються підчас першої стадії нанокристалізації обернено пропорційний кількості подібних зародків. За результатами розрахунків, відповідно до теорії Аугіса-Беннетта, кількість подібних зародків у досліджених Fe-АМС приблизно на 10 порядків більша порівняно з системою Al–РЗМ–Ni/Fe. Як наслідок, після одногодинного відпалу середній розмір сформованих нанокристалів заліза становить 10–15 нм проти 15–20 нм алюмінію.

5. Існування у вихідних Al-АМС трьох основних типів атомних пар у першій координаційній сфері, а саме Al–Al, Al–РЗМ та Al–Ni, утворення нанокристалів Al призводить до розшарування аморфної матриці на дві фази, збагачені РЗМ чи Ni, відповідно. Подібного не спостерігається у випадку Fe-АМС, причиною чого є наявність великої кількості атомних пар Nb–Nb, які, концентруючись на міжкластерних межах, утворюють під час відпалу дифузійних шари. Аналіз кінетики ізотермічної кристалізації показав, що ріст нанокристалів має дифузійно-контрольований характер. Ніобієві шари

обмежують ріст наночастинок, запобігаючи їхньому об'єднанню.

6. Магнітні ізотерми РЗМ-легованих (Y, Gd, Tb, Dy) АМС системи Fe–Nb–B за температури 2 К у магнітному полі з величиною індукції до 7 Тл, описують феро/феримагнітну поведінку зразків з насиченням нижче 1 Тл. Досягнута питома намагніченість насичення M_S залежить від природи РЗМ, знаходячись при $T = 2$ К в межах від 135 до 180 А·м^2/кг, і різко зростає за $T > 800$ К в результаті утворення нанокристалів заліза. З'ясовано, що досліджені АМС можуть бути розділені на дві групи залежно від величини магнітонеоборотного ефекту (MI-ефект). Для сплавів першої групи (Y- та Gd-леговані АМС) характерні відносно низькі значення ступеня магнітної необоротності – близько 5 % за низьких температур, тоді як у випадку другої групи (сплави леговані Dy та Tb) – більш ніж 50 % (при 2 К). Показано, що така різниця величин MI-ефекту пов'язана з формуванням специфічної магнітної доменної структури, а саме т. зв. структури «відбитків пальців», яка викликає ефект блокування на атомному рівні саме для Tb- та Dy-легованих зразків.

7. Внаслідок технологічних особливостей отримання стрічкових АМС, морфологія, елементний склад та, як результат, фізико-хімічні властивості контактної й зовнішньої поверхонь зразків суттєво відрізняються. Термообробка у вакуумі за температур нанокристалізації призводить до зміни структури поверхневих утворень, які, залежно від елементного складу зразка, можуть відбуватися в межах попередньо сформованих нанозерен, так і призводити до їх злиття у більші за розмірами утворення з кристалічною структурою. Загалом відпал у вакуумі призводить до збільшення шорсткості зовнішньої поверхні та, навпаки, вирівнювання мікрорельєфу контактної. Водночас відпал в атмосфері повітря, головно, пов'язаний з доокисненням поверхні зразків, результатом чого є потовщення та ущільнення захисного оксидного шару. Незалежно від умов відпалу нівелюється різниця фізико-хімічних властивостей контактної та зовнішньої поверхонь стрічки. При цьому термообробка зразків, яка супроводжується процесами нанокристалізації, головно впливає на механічні та електрокаталітичні властивості АМС за умови

її реалізації у вакуумі, тоді як відпал на повітрі суттєво змінює насамперед електричні та корозійні характеристики.

9. Відпал у вакуумі (чи інертній атмосфері) за температур нанокристалізації T_1 та T_2, зумовлює зниження поверхневих напружень і гомогенізацію первинних захисних щарів, що призводить до зростання корозійної тривкості зразків. Проте підвищення тривалості кристалізації або ж її температури зсуває потенціали корозії в катодну область та зростають густини струмів корозії. При досягенні температур T_3 та T_4 формується поверхнева гранульована і, навіть, пориста структура оксидних шарів, що є причиною активного піттингоутворення. Окрім того, в останньому випадку при контакті з агресивним середовищем зростає кількість короткозамкнених ланцюгів, у яких функцію одного з електродів виконують сформовані на поверхні кристали ІМС. Однак, відпал в атмосфері повітря загалом зменшує схильність АМС до корозії в результаті збільшення товщини та ущільнення поверхневого захисного шару.

10. Електрохімічні дослідження підтверджують, що двома важливими факторами, які визначають корозійну тривкість сплавів систем Al–РЗМ–Ni/Fe та Fe–Nb–B–РЗМ є товщина та щільність (поруватість) захисних оксидно-гідроксидних шарів, які формуються на поверхні зразків АМС під дією електрохімічних навантажень. Так збільшення числа циклів поляризації АМС-електродів призводить до зменшення струмів окиснення у водному розчині NaCl та, навпаки, до їх зростання у розчині КОН в результаті потовщення/ущільнення та руйнування захисних шарів, відповідно. При цьому важливу роль відіграють також процеси електрохімічного виділення газів та оборотні редокс-перетворення поверхневих сполук.

11. З’ясовано, що ефективність антикорозійного захисту визначають оксо-гідроксиди насамперед РЗМ, які беруть участь у формуванні захисних поверхневих шарів разом з сполуками алюмінію чи заліза. Тож легування рідкісноземельними елементами базового сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ та заміна (в т.ч. й часткова) у $Al_{87}Ni_8Y_5$ ітрію на Dy/Gd, Ni на Fe призводить до збільшення їх

корозійної тривкості за рахунок ущільнення та зменшення питомої поверхні оксо-гідроксидних шарів.

12. АМС-електроди систем Al–РЗМ–Ni/Fe та Fe–Nb–B–РЗМ володіють електрокаталітичними властивостями щодо РВВ з водних лужних розчинів при цьому ефективність процесу суттєво зростає використовуючи відпалені зразки. Електрокаталітична активність АМС зумовлена збільшенням поверхневої концентрації Ni (для Al-АМС) та РЗМ (для Fe-АМС) в результаті електрохімічного окиснення-відновлення їхньої поверхні та, відповідно, відпалу. З’ясовано, що найперспективнішими електродними матеріалами для електрохімічного виділення водню з лужних розчинів є відпалені при T_1 зразки АМС $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$ та $Fe_{84}Nb_2B_{14}Gd_2$. Показано, що в ході виділення водню відбувається аморфізація поверхневого шару нанокристалічних АМС-електродів, який визначає їхні електрокаталітичні властивості.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Гилман Дж. Дж. Металлические стекла / Дж. Дж. Гилман, Х. Дж. Лим. – М. : Металлургия, 1984. – 264 с.
2. Whang S. H. Nanostructured metals and alloys: processing, microstructure, mechanical properties and application / S. H. Whang. – Woodhead Publishing, 2011. – 840 p.
3. Филимонов М. Р. Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки / М. Р. Филимонов // Серия: Металлургия и материаловедение XXI века. – М. : МИСиС, 2006. – С. 302–326.
4. Маслов В. В. Получение аморфных металлических сплавов / В. В. Маслов, Д. Ю. Падерно // Аморфные металлические сплавы. – К. : Наук. думка, 1987. – С. 52–86.
5. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. / И. С. Мирошниченко. – М. : Металлургия, 1982. – 168 с.
6. Ефимов Ю. В. Метастабильные и неравновесные сплавы / Ю. В. Ефимов, Г. Варлимонт, Г. Г. Мухин. – М. : Металлургия, 1988. – 383 с.
7. Falkenhagen G. Microstructure and Properties of Aluminum Alloys after Rapid Solidification / G. Falkenhagen, W. Hoffman // Z. Metallik. – 1952. – Vol. 43. – P. 69–81.
8. Салли И. В. Кристаллизация сплавов / И. В. Салли. – К. : Наукова думка, 1974. – 239 с.
9. Duwez P. Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys / P. Duwez, R. H. Willens, Jr. W. Klement // J. Appl. Phys. – 1960. – Vol. 31, Is. 6. – P. 1136–1137.
10. Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al–

based systems / A. Inoue // Progr. Mat. Sci. – 1998. – Vol. 43. – P. 365–520.

11. Tian N. Heating rate dependence of glass transition and primary crystallization of $Al_{88}Gd_6Er_2Ni_4$ metallic glass / N. Tian, M. Ohnuma, K. Hono // Scr. Mater. – 2005. – Vol. 53. – P. 681– 685.
12. Relationship between intermetallic compound formation and glass forming ability of Al–Ni–La alloy / Si P, X. Bian, W. Li, J. Zhang, Z. Yang // Phys. Lett. A. – 2003. – Vol. 319. – P. 424–428.
13. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys / A. Inoue // Acta Mater. – 2000. – Vol. 48, Is. 1. − P. 279–306.
14. Аморфні сплави. Огляд. Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра / О. Л. Прач, О. І. Трудоношин, В. О. Баранов, К. В. Михаленков // Матеріали IX Міжнар. наук.-практ. конф. 24 травня 2011 року, Київ. [Електронний ресурс]. – К. : НТУУ “КПІ”, 2011. – С. 216–222.
15. Основи теорії твердого тіла (Фізика твердого тіла): навчальний посібник / Куцова В. З. , Аюпова Т. А. , Котова Т. В. , Погребна Н. Е. , Ковзель М. А. – Дніпро: НМетАУ, 2018. – 89 с.
16. Яцишин Б. П. Теоретичні аспекти явищ переносу в рідкісноземельних аморфних сплавах / Б. П. Яцинин // Матеріали II Міжн. наук. конф. “Фізика невпорядкованих систем”, Львів, 2003. – С. 60–61.
17. Nanocrystallization and thermal stability of the $Fe_{45}Ni_{19.4}Co_{8.5}Cr_{5.7}Mo_{1.9}B_{14}Si_{5.5}$ amorphous alloy / V. I. Tkatch, V. K. Nosenko, T. N. Moiseeva [et al.] // J. Non-Cryst. Sol. – 2015. – Vol. 430. − P. 108–114.
18. Формирование аморфного состояния в объёмных образцах многокомпонентных сплавов на основе железа / В. К. Носенко, А. Ю. Руденко, Т. Н. Моисеева [и др.] // Металлофиз. новейшие технол. – 2015. – Т. 37, № 12. – С. 1681–1701.
19. Wang W. H. Bulk metallic glasses / W. H. Wang, C. Dong, C. H. Shek // Mater. Sci. Eng. – 2004 – Vol. 44. – P. 45–89.
20. Corrosion resistance of ribbon and bulk amorphous alloys based on iron / L. M. Boichyshyn, Yu. O. Kulyk, O. M. Hertsyk [et al.] // Mater. Sci. – 2017. – Vol.

52, Is. 6. – P. 854–860.

21. Comparison of corrosion resistance of bulk and tape amorphous $Fe_{60}Co_7Cr_4V_2W_1Mo_1Nb_1B_{20}C_2Si_2$ alloy in different aggressive environment / T. Pereverzieva, O. Hertsyk, M. Kovbuz, L. Boichyshyn, O. Rudenko, M. Nizameiev // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. – 2016. – Vol. XLIV. – P. 86–95.
22. Inoue A. Recent progress in bulk glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys / A. Inoue, A. Takeuchi // Mater. Sci. Eng. A – 2004. – Vol. 375–377. – P. 16–30.
23. Inoue A. Preparation of Bulk Glassy $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ Alloy of 40 mm in Diameter by Water Quenching / A. Inoue, N. Nishiyama, T. Matsuda // Mater. Trans. , JIM. – 1996. – Vol. 37, Is. 2. – P. 181–184.
24. Superconductivity of bulk $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ metallic glass / Y. Li, H. Y. Bai, P. Wen [et al.] // J. Phys. : Condens. Matter. – 2003. – Vol. 15, Is. 27. – P. 4809–4815.
25. High temperature deformation behavior of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass / K. S. Lee, T. K Ha, S. Ahn , Y. W. Chang // J. Non-Cryst. Sol. – 2003. – Vol. 317, Iss. 1–2. – P. 193–199.
26. Inoue A. Fabrication of bulk glassy $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy of 30 mm in diameter by a suction casting method / A. Inoue, T. Zhang // Mater. Trans. , JIM. – 1996. – Vol. 37, Is. 2. – P. 185–187.
27. Influence of powder characteristics on the structural and the mechanical properties of additively manufactured Zr-based bulk metallic glass / Jan Wegner, Maximilian Frey, Markus Piechotta [et al.] // Materials & Design. – 2021. – Vol. 209. – P. 109976.
28. Yuqiao Z. Development of Ni–Pd–Pb Bulk Metallic Glasses with High Glass-Forming Ability / Z. Yuqiao, N. Nishiyama, A. Inoue // Mater. Trans., JIM. – 2009. – Vol. 50, Is. 6. – P. 1243–1246.
29. Zhang Q. Fabrication of New $Cu_{34}Pd_2Zr_{48}Ag_8Al_8$ Bulk Glassy Alloy with a Diameter of 30 mm / Q. Zhang, W. Zhang, A. Inoue // Mater. Trans., JIM. – 2007. – Vol. 48, Is. 11. – P. 3031–3033.

30. 73 mm-diameter bulk metallic glass rod by copper mould casting. / H. B. Lou, X. D. Wang, F. Xu [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 99, Is. 5. – P. 051910 (3 p.).
31. Atomic structure and formation of CuZrAl bulk metallic glasses and composites / I. Kaban, P. Jóvári, B. Escher [et al.] // Acta Mater. – 2015. – Vol. 100. – P. 369–376.
32. Inoue A. Recent Progress of Zr-Based Bulk Amorphous Alloys / A. Inoue // Sci. Rep. RITU. Ser. A. – 1996. – Vol. 42, Is. 1. – P. 1–11.
33. Inoue A. Preparation and Thermal Stability of Bulk Amorphous $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ Alloy Cylinder of 72 mm in Diameter / A. Inoue, N. Nishiyama, H. Kimura // Mater. Trans., JIM. – 1997. – Vol. 38, Is. 2. – P. 179–183.
34. Невпорядковані системи та квазікристали: Навч. Посібник / Боровий М. О. , Каленик О. О., Куницький Ю. А., Цареградська Т. Л. – К. : Інтерсерсіс, 2014. – 228 с.
35. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы / А. М. Глезер // Рос. хим. журн. – 2002. – № 5. – С. 57–63.
36. Афанасьєва О. В. Матеріалознавство та конструкційні матеріали. Навч. посібник / О. В. Афанасьєва. – Харків: ХНУРЕ, 2016. – 188 с.
37. Иверонова В. И. Ближний порядок в твёрдых растворах / В. И. Иверонова, А. А. Каунельсон. – М. : Наука, 1977. – 256 с.
38. Steeb S. Diffraction studies of liquid and amorphous alloys / S. Stteb, P. Lamparter // J. Non-Cryst. Sol. – 1984. – Vol. 61–62. – P. 237–248.
39. Atomic packing and short-to-mediumrange order in metallic glasses / H. W. Sheng, W. K. Luo [et al.] // Nature. – 2006. – Vol. 439. – P. 419–425.
40. Reverse Monte Carlo modeling of atomic configuration for amorphous materials / T. Fukunaga, K. Itoh, K. Mori, M. Sugiyama // Solid State Phen. – 2007. – Vol. 127. – P. 51–56.
41. Салій Я. П. Моделювання процесів росту наноструктур методом Монте-Карло / Я. П. Салій, М. В. Котик // Фіз. хім. тв. тіла. – 2014. – Т. 15, № 1. –

С. 98–106.

42. Структурні особливості високоентропійного розплаву InPbGaSnCu / С. І. Мудрий, Р. М. Білик, Р. Є. Овсяник, Ю. О. Кулик, Т. М. Міка // Фіз. хім. тв. тіла. – 2019. – Т. 20, № 4. – С. 432–436.
43. Bernal J. D. A Geometrical Approach to the Structure of Liquids / J. D. Bernal // Nature. – 1959. – Vol. 183 (4655). – P. 141–147.
44. Bernal J. D. Geometry of the Structure of Monatomic Liquids / J. D. Bernal // Nature. – 1960. – Vol. 185 (4706). – P. 68–70.
45. Cohen M. H. Metastability of Amorphous Structures / M. H. Cohen, D. Turnbull // Nature. – 1964. – Vol. 203 (4948). – P. 964.
46. Finney J. L. Random packings and the structure of simple liquids. I. The geometry of random close packing / J. L. Finney // Proc. Roy. Soc. Lond. A. – 1970. – Vol. 319 (1539). – P. 479–493.
47. Finney J. L. Modelling the structures of amorphous metals and alloys / J. L. Finney // Nature. – 1977. – Vol. 266 (5600). – P. 309–314.
48. Cargill III G. S. Dense Random Packing of Hard Spheres as a Structural Model for Noncrystalline Metallic Solids / G. S. Cargill III // J. Appl. Phys. – 1970. – Vol. 41, Is. 5. – P. 2248–2250.
49. Faber T. E. A theory of the electrical properties of liquid metals / T. E. Faber, J. M. Ziman // Phil. Mag. – 1965. – Vol. 11 (109). – Vol. 153–173.
50. Polk D. E. The structure of glassy metallic alloys / D. E Polk // Acta Metall. – 1972. – Vol. 20, Is. 4. – P. 485–491.
51. Bennett C. H. Serially deposited amorphous aggregates of hard spheres / C. H. Bennett // J. Appl. Phys. – 1972. – Vol. 43, Is. 6. – P. 2727–2734.
52. Wang W. H. The nature and properties of amorphous matter / W. H. Wang // Progr. Phys. – 2013. – Vol. 33, Is. 5. – P. 177–351.
53. Sadoc J. F. Theoretical calculation of dense random packings of equal and non-equal sized hard spheres. Applications to amorphous metallic alloys / J. F. Sadoc, J. Dixmier, A. Guinier // J. Non-Cryst. Sol. – 1973. – Vol. 12, Is. 1. – P. 46–60.
54. Connell G. A. N. Dense random packings of hard and compressible spheres / G.

A. N. Connell // Solid State Comm. – 1975. – Vol. 16, Is. 1. – P. 109–112.

55. Barker J. A. Relaxation of the Bernal model / J. A. Barker, M. R. Hoare, J. L. Finney // Nature. – 1975. – Vol. 257 (5522). – P. 120–122.
56. Heimendahl L. V. Metallic glasses as relaxed Bernal structures / L. V. Heimendahl // J. Phys. F. – 1975. – Vol. 5, Is. 9. – P. 141.
57. Yamamoto R. Structural relaxation of the dense random packing model for amorphous iron / R. Yamamoto, H. Matsuoka, M. Doyama // Phys. Stat. Sol. A. – 1978. – Vol. 45, Is. 1. – P. 305–314.
58. Bragg L. A dynamical model of a crystal structure / L. Bragg, J. F. Nye // Proc. Roy. Soc. Lond. A. – 1947. – Vol. 190 (1023). – P. 474–481.
59. Bagley B. G. Structure Study of an amorphous electrodeposited nickel-phosphorus alloy / B. G. Bagley, D. Turnbull // J. App. Phys. – 1968. – Vol. 39, Is. 12. – P. 5681–5685.
60. Waseda Y. The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids / Y. Waseda. – New York: McGraw-Hill, 1980. – 326 p.
61. Wagner C. N. J. Structure of amorphous alloy films / C. N. J. Wagner // J. Vacuum Sci. Techn. – 1969. – Vol. 6, Is. 4. – P. 650–657.
62. Cargill III G. S. Structure investigation of noncrystalline nickel-phosphorus alloys / G. S. Cargill III // J. Appl. Phys. – 1970. – Vol. 41, Is. 1. – P. 12–29.
63. Cohen M. H. Molecular transport in liquids and glasses / M. H. Cohen, D. Turnbull // J. Chem. Phys. – 1959. – Vol. 31, Is. 5. – P. 1164–1169.
64. Turnbull D. On the free-volume model of liquid-glass transition / D. Turnbull, M. H. Cohen // J. Chem. Phys. – 1970. – Vol. 52, Is. 6. – P. 3038–3041.
65. Turnbull D. Free-volume model of the amorphous phase: glass transition / D. Turnbull, M. H. Cohen // J. Chem. Phys. – 1961. – Vol. 34, Is. 1. – P. 120–125.
66. Spaepen F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses / F. Spaepen // Acta Metall. – 1977. – Vol. 25, Is. 4. – P. 407–415.
67. De Hey P. Structural disordering in amorphous $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ induced by high temperature deformation / P. De Hey, J. Sietsma, A. van Den Beukel // Acta

Mater. – 1998. – Vol. 46, Is. 16. – P. 5873–5882.

68. Sub-nanometer open volume regions in a bulk metallic glass investigated by positron annihilation / K. M. Flores, E. Sherer, A. Bharathula, H. Chen, Y. C. Jean // Acta Mater. – 2007. – Vol. 55, Is. 10. – P. 3403–3411.
69. Thermal expansion and indentation-induced free volume in Zr-based metallic glasses measured by real-time diffraction using synchrotron radiation / K. Hajlaoui, T. Benameur, G. Vaughan, A. R. Yavari // Scr. Mater. – 2004. – Vol. 51, Is. 9. – P. 843–848.
70. Argon A. S. Plastic deformation in metallic glasses / A. S. Argon // Acta Metall. – 1979. – Vol. 27, Is. 1. – P. 47–58.
71. Falk M. L. Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids / M. L. Falk, J. S. Langer // Phys. Rev. E. – 1998. – Vol. 57, Is. 6. – P. 7192–7205.
72. Langer J. S. Shear-transformation-zone theory of deformation in metallic glasses / J. S. Langer // Scr. Materialia. – 2006. – Vol. 54, Is. 3. – P. 375–379.
73. Greer A. L. Shear bands in metallic glasses / A. L. Greer, Y. Q. Cheng, E. Ma // Mater. Sci. Eng. R. – 2013 – Vol. 74, Is. 4. – P. 71–132.
74. Stillinger F. H. Supercooled liquids, glass transitions, and the Kauzmann paradox / F. H. Stillinger // J. Chem. Phys. – 1988. – Vol. 88, Is. 2. – P. 7818–7825.
75. Malandro D. L. Relationships of shear-induced changes in the potential energy landscape to the mechanical properties of ductile glasses / D. L. Malandro, D. J. Lacks // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 110, Is. 9. –P. 4593–4601.
76. Wales D. J. A Microscopic Basis for the Global Appearance of Energy Landscapes / D. J. Wales // Science. – 2001. – Vol. 293 (5537). – P. 2067–2070.
77. Doye J. P. K. Saddle points and dynamics of Lennard-Jones clusters, solids, and supercooled liquids / J. P. K. Doye, D. J. Wales // J. Chem. Phys. – 2002. – Vol. 116, Is. 9. – P. 3777–3788.
78. Johnson W. L. A universal criterion for plastic yielding of metallic glasses with a $(T/Tg)^{2/3}$ temperature dependence / W. L. Johnson // Phys. Rev. Lett. – 2005. – Vol. 95, Is. 19. – 195501.
79. Chen M. A brief overview of bulk metallic glasses / M. Chen, W. L. Johnson, K.

Samwer // NPG Asia Mater. – 2011. – Vol. 3. – P. 82–90.

80. Gaskell P. H. A new structural model for transition metal-metalloid glasses / P. H. Gaskell // Nature. – 1978. – Vol. 276 (5687). – P. 484–485.
81. Gaskell P. H. A new structural model for amorphous transition metal silicides, borides, phosphides and carbides / P. H. Gaskell // J. Non-Cryst. Sol. – 1979. – Vol. 32, Iss. 1–3. – P. 207–224.
82. Gaskell P. H. Medium-range structure in glasses and low-Q structure in neutron and X-ray scattering data / P. H Gaskell // J. Non-Cryst. Sol. – 2005. – Vol. 351, Iss. 12–13. – P. 1003–1013.
83. Dubois J. M. A model for the structure of metallic glasses based on chemical twinning / J. M. Dubois, P. H. Gaskell, G. Le Caer // Proc. Roy. Soc. Lond. A. – 1985. – Vol. 402 (1823). – P. 323–357.
84. Waseda Y. Structural study of metallic glasses containing boron (Fe–B, Co–B, and Ni–B) / Y. Waseda, H. S. Chen // Phys. Stat. Sol. A. – 1978. – Vol. 49, Is. 1. – P. 387–392.
85. Boudreaux D. S. Short-range order in theoretical models of binary metallic-glass alloys / D. S. Boudreaux, H. J. Frost // Phys. Rev. B. – 1981. – Vol. 23, Is. 4. – P. 1506–1516.
86. Lamparter P. Reverse Monte-Carlo simulation of amorphous $Ni_{80}P_{20}$ and $Ni_{81}B_{19}$ / P. Lamparter // Phys. Scr. – 1995. – Vol. T57. – P. 72–78.
87. High packing density of Zr- and Pd-based bulk amorphous alloys / A. Inoue, T. Negishi, H. M. Kimura, T. Zhang, A. R. Yavari // Mater. Trans. , JIM. – 1998. – Vol. 39, Is. 2. – P. 318–321.
88. Microstructural transformation in a $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass under high pressure / W. H. Wang, R. J. Wang, D. Q. Zhao, M. X. Pan, Y. S. Yao // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62, Is, 17. – P. 11292–11295.
89. Wang R. Short-range structure for amorphous intertransition metal alloys / R Wang // Nature. – 1979. – Vol. 278 (5706). – P. 700–704.
90. Saida J. Direct observation of icosahedral cluster in $Zr_{70}Pd_{30}$ binary glassy alloy / J. Saida, M. Matsushita, A. Inoue // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 79, Is. 3. – P.

412–414.

91. Miracle D. B. A structural model for metallic glasses / D. B. Miracle // Nature Mater. – 2004. – Vol. 3, Is. 10. – P. 697–702.
92. Miracle D. B. The efficient cluster packing model – An atomic structural model for metallic glasses / D. B. Miracle // Acta Mater. – 2006. – Vol. 54, Is. 16. – P. 4317–4336.
93. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses / H. W. Sheng, W. K. Luo, F. M. Alamgir, J. M. Bai, E. Ma // Nature. – 2006. – Vol. 439 (7075). – P. 419–425.
94. Cheng Y. Q. Atomic level structure in multicomponent bulk metallic glass / Y. Q. Cheng, E. Ma, H. W. Sheng // Phys. Rev. Lett. – 2009. – Vol. 102, Is. 24. – 245501 (4 p.).
95. Cheng Y. Q. Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses / Y. Q. Sheng, E. Ma // Progr. Mater. Sci. – 2011. – Vol. 56, Is. 4. – P. 379–473.
96. Egami T. Atomic size effect on the formability of metallic glasses / T. Egami, Y. Waseda // J. Non-Cryst. Sol. – 1984. – Vol. 64, Iss. 1–2. – P. 113–134.
97. Senkov O. N. Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys / O. N. Senkov, D. B. Miracle // Mater. Res. Bull. – 2001. – Vol. 36, Is. 12. – P. 2183–2198.
98. Clustering, microalloying and mechanical properties in Cu/Zr-based glassy models by molecular dynamics simulations and ab-initio computations / C. E. Lekka, G. B. Bokas, G. A. Almyras, D. G. Papageorgiou, G. A. Evangelakis // J. Alloys Compd. – 2012. – Vol. 536, Suppl. 1. – P. S65–S69.
99. Clarke A. S. Structural changes accompanying densification of random hard-sphere packings / A. S. Clarke, H. Jónsson // Phys. Rev. E. – 1993. – Vol. 47, Is. 6. – P. 3975–3984.
100. Cohen M. H. Liquid-glass transition, a free-volume approach / M. H. Cohen, G. S. Grest // Phys. Rev. B. – 1979. – Vol. 20, Is. 3. – P. 1077–1097.
101. Grest G. S. Liquid-glass transition: dependence of the glass transition on heating

and cooling rates / G. S. Grest, M. H. Cohen // Phys. Rev. B. – 1980. – Vol. 21, Is. 9. – P. 4113–4117.

102. Egami T. Nano-glass mechanism of bulk metallic glass formation / T. Egami // Mater. Trans. – 2002. – Vol. 43, Is. 3. – P. 510–517.
103. Structural perspectives on the elastic and mechanical properties of metallic glasses / D. P. Wang, Z. G. Zhu, R. J. Xue [et al.] // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 114, Is. 17. – 173505 (5 p.).
104. Signature of viscous flow units in apparent elastic regime of metallic glasses / Z. Wang, P. Wen, L. S. Huo, H. Y. Bai, W. H. Wang // Appl. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 101, Is. 12. – 121906 (4 p.).
105. The activation energy and volume of flow units of metallic glasses / S. T. Liu, Z. Wang, H. L. Peng, H. B. Yu, W. H. Wan // Scripta Mater. – 2012. – Vol. 67, Is. 1. – P. 9–12.
106. Tensile plasticity in metallic glasses with pronounced β relaxations / H. B. Yu, X. Shen, Z. Wang [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2012. – Vol. 108, Is. 1. – 015504 (5 p.).
107. Structural model for bulk amorphous alloys / C. Fan, P. K. Liaw, T. W. Wilson [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89, Is. 11. – 111905 (3 p.).
108. Fan C. Atomistic model of amorphous materials / C. Fan, P. K. Liaw, C. T. Liu // Intermetallics. – 2009. – Vol. 17, Iss. 1–2. – P. 86–87.
109. Atomic migration and bonding characteristics during a glass transition investigated using as-cast Zr-Cu-Al / C. Fan, Y. Ren, C. T. Liu [et al.] // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 83, Is. 19. – 195207 (6 p.).
110. Structures and mechanical behaviors of $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ bulk amorphous alloys at ambient and cryogenic temperatures / C. Fan, P. K. Liaw, V. Haas [et al.] // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 74, Is. 1. – 014205 (6 p.).
111. Changes in the atomic structure through glass transition observed by X-ray scattering / C. Fan, H. G. Yan, C. T. Liu [et al.] // Intermetallics. – 2012. – Vol. 23. – P. 111–115.
112. Qualitatively defining free-zone, interconnecting-zone and cluster in metallic

glasses / C. Fan, C. T. Liu, G. Chen, P. K. Liaw // Intermetallics. – 2015. – Vol. 57. – P. 98–100.

113. Evolution of the atomic structure of a supercooled $Zr_{55}Cu_{35}A_{l10}$ liquid / J. F. Zhao, Z. Tang, K. F. Kelton [et al.] // Intermetallics. – 2017. – Vol. 82. – P. 53–58.
114. Avrami M. Kinetics of phase change. I General theory / M. Avrami // J. Chem. Phys. – 1939. – Vol. 7. – P. 1103–1112.
115. Augis J. A. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method / J. A. Augis, J. E. Bennett // J. Thermal Anal. – 1978. – Vol. 13. – P. 283–292.
116. Al-Heniti S. H. Kinetic study of non-isothermal crystallization in $Fe_{78}Si_9B_{13}$ metallic glass / S. H. Al-Heniti // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 484. – P. 177–184.
117. Adnađević B. Kinetics of the apparent isothermal and non-isothermal crystallization of the α-Fe phase within the amorphous $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$ / B. Adnaćević, B. Janković, D. M. Minić // J. Phys. Chem. Sol. – 2010. – Vol. 71. – P. 927–934.
118. Yinnon H. Applications of the thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass-forming liquids, part I: Theory / Y. Yinnon, D. R. Uhlmann // J. Non-Cryst. Sol. – 1983. – Vol. 54. – P. 253-275.
119. Mechanism and kinetics of crystallization of amorphous $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$ alloy // M. Vasić, D. M. Minić, V. A. Blagojević, D. M. Minić // Thermochim. Acta – 2013. – Vol. 572. – P. 45– 50.
120. Ahmadi S. Nanocrystallization of α – Fe crystals in $Fe_{52}Cr_{18}Mo_7B_{16}C_4Nb_3$ bulk amorphous alloy / S. Ahmadi, H. R. Shahverdi, S. S. Saremi // J. Mater. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 27(6). – P. 497–502.
121. Moharram A. H. Crystallization kinetics of two overlapped phases in $As_{40}Te_{50}In_{10}$ glass / A. H. Moharram, M. Abu El-Oyoun, M. Rashad // Thermochim. Acta. – 2013. – Vol. 555. – P. 57– 63.
122. Minić D. M. Crystallization of α-Fe phase in amorphous $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$ alloy / D.

M. Minic, A. Maričić, B. Adnađević // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 473. – P. 363–367.

123. Mudry S. Nanocrystallization in $Fe_{75}Mo_{2.5}Mn_{2.5}Si_6B_{14}$ amorphous alloy / S. Mudry, Yu. Kulyk, S. Zhovneruk // J. Alloys Compd. – 2014. – Vol. 586, Suppl. 1. – P. S126–S129.
124. Pan Z. Effect of grain boundary character on segregation-induced structural transitions / Z. Pan, T. J. Rupert // Acta Materialia. – 2015. – Vol. 89. – P. 205–214.
125. Schuler D. J. Materials selection rules for amorphous complexion formation in binary metallic alloys / D. J. Schuler, T. J. Rupert // Acta Mater. – 2017. – Vol. 140. – P. 196–205.
126. Sundararaman D. Nanocrystalline state and solid state amorphization / D. Sundararaman // Mater. Sci. Eng. B. – 1995. – Vol. 32, Is. 3. – P. 307–313.
127. Ovid'ko I. A. Irradiation-induced amorphization processes in nanocrystalline solids / I. A. Ovid'ko, A. G. Sheinerman // Appl. Phys. A – 2005. – Vol. 81. – P. 1083–1088.
128. Ashby M. F. Metallic glasses as structural materials / M. F. Ashby, A. L. Greer // Scripta Mater. – 2006. – Vol. 54. – P. 321–326.
129. Greer A. L. Shear bands in metallic glasses / A. L. Greer, Y. Q. Cheng, E. Ma // Mater. Sci. Eng. R – 2013. – Vol. 74. – P. 71–132.
130. A highly efficient and self-stabilizing metallic-glass catalyst for electrochemical hydrogen generation / Y. C. Hu, Y. Z. Wang, R. Su [et al.] // Adv. Mater. – 2016. – Vol. 28, Is. 46. – P. 10293–10297.
131. Rapid degradation of azo dye by Fe-based metallic glass powder / J. Q. Wang, Y. H. Liu, M. W. Chen [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2012. – Vol. 22. – P. 2567–2570.
132. Amorphous-nanocrystalline alloys: fabrication, properties, and applications / F.C. Li, T. Liu, J.Y. Zhang, [et al.] // Mat. Today Advances. – 2019. – Vol. 4. – P. 100027.
133. High-strength Zr-based bulk amorphous alloys containing nanocrystalline and

nanoquasicrystalline particles / A. Inoue, C. Fan, J. Saida, T. Zhang // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2000. – Vol. 1. – P. 73–86.

134. Klement W. Jun. Non-crystalline structure in solidified Gold-silicon alloys / W. Klement Jun. , R. H. Willens, P. Duwez // Nature – 1960. – Vol. 187. – P. 869–870.
135. Chen H. Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses / H. Chen, D. Turnbull // Acta Metallurg. – 1969. – Vol. 17. – P. 1021–1031.
136. Rastogi P. Rate of crystallization of an amorphous Fe-P-C alloy / P. Rastogi, P. Duwez // J. Non-Cryst. Sol. – 1970. – Vol. 5. – P. 1–16.
137. Duhaj P. The study of transformation kinetics of the amorphous Pd–Si alloys / P. Duhaj, D. Barančok, A. Ondrejka // J. Non-Cryst. Sol. – 1976. – Vol. 21. – P. 411–428.
138. Gaskell P. H. Investigations of the structure of amorphous and partially crystalline metallic alloys by high resolution electron microscopy / P. H. Gaskell, D. J. Smith // J. Microsc. – 1980. – Vol. 119, Is. 1. – P. 63–72.
139. Diegle R. B. Influence of crystallinity on corrosion behavior of ferrous alloys / R. B. Diegle, J. E. Slater // Corrosion – 1976. – Vol. 32, Is. 4. – P. 155–157.
140. Ruan S. Electrodeposited Al–Mn alloys with microcrystalline, nanocrystalline, amorphous and nano-quasicrystalline structures / S. Ruan, C. A. Schuh // Acta Mater. – 2009. – Vol. 57. – P. 3810–3822.
141. Khalajhedayati A. High-temperature stability and grain boundary complexion formation in a nanocrystalline Cu–Zr alloy / A. Khalajhedayati, T. J. Rupert // JOM. – 2015. – Vol. 67, Is. 12. – P. 2788–2801.
142. Pan Z. Amorphous intergranular films as toughening structural features / Z. Pan, T. J. Rupert // Acta Mater. – 2015. – Vol. 89. – P. 205–214.
143. Kirchheim R. Grain coarsening inhibited by solute segregation / R. Kirchheim // Acta Mater. – Vol. 50. – P. 413–419.
144. Kulik T. Flash annealing nanocrystallization of Fe–Si–B based glasses / T. Kulik, T. Horubała, H. Matyja // Mater. Sci. Eng. A – 1992. – Vol. 157. – P. 107–112.

145. Rapid nanocrystallization of soft-magnetic amorphous alloys using microwave induction heating / R. Nicula, M. Stir, K. Ishizaki, J.-M. Catala-Civera, S. Vaucher // Scripta Mater. – 2009. – Vol. 60. – P. 120–123.
146. Perepezko J. H. Amorphous aluminum alloys – synthesis and stability / J. H. Perepezko, R. J. Hebert // JOM. – 2002. – Vol. 54. – P. 34–39.
147. Relation between shortrange order and crystallization behavior in Zr-based amorphous alloys / L. Q. Xing, T. C. Hufnagel, J. Eckert, W. Lőser, L. Schultz // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 77, Is. 13. – P. 1970–1972.
148. Investigation of shortrange order in nanocrystal-forming $Zr_{60}Cu_{20}Pd_{10}Al_{10}$ metallic glass and the mechanism of nanocrystal formation / C. Fan, M. Imafuku, H. Kurokawa, A. Inoue, V. Haas // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 79, Is. 12. – P. 1792–1794.
149. Fan C. Influence of the liquid states on the crystallization process of nanocrystal-forming Zr–Cu–Pd–Al metallic glasses / C. Fan, A. Inoue // Appl. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 75, Is. 23. – P. 3644–3646.
150. Atomic-scale structural evolution and stability of supercooled liquid of a Zr-based bulk metallic glass / Q. Wang, C. T. Liu, Y. Yang, Y. D. Dong, J. Lu // Phys. Rev. Lett. – 2011. – Vol. 106. – 215505 (4 p.).
151. Nucleation and thermal stability of an icosahedral nanophase during the early crystallization stage in Zr-Co-Cu-Al metallic glasses / Z. Wang, S. V. Ketov, C. L. Chen [et al.] // Acta Mater. – 2017. – Vol. 132. – P. 298–306.
152. Crystallization and nanoindentation behavior of a bulk Zr–Al–Ti–Cu–Ni amorphous alloy / J. G. Wang, B. W. Choi, T. G. Nieh, C. T. Liu // J. Mater. Res. – 2000. – Vol. 15, Is. 3. – P. 798–807.
153. Identification of nanocrystal nucleation and growth in $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ metallic glass with quenched-in nuclei / J. Q. Wang, H. W. Zhang, X. J. Gu, K. Lu, F. Sommer, E. Mittemeijer // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 80. – P. 3319–3321.
154. Atomic packing in multicomponent aluminum-based metallic glasses / H. W. Sheng, Y. Q. Cheng, P. L. Lee, S. D. Shastri, E. Ma // Acta Mater. – 2008. – Vol. 56. – P. 6264–6272.

155. Local chemical and topological order in AleTb and its role in controlling nanocrystal formation / Y. E. Kalay, I. Kalay, J. Hwang, P. M. Voyles, M. J. Kramer // Acta Mater. – 2012. – Vol. 60. – P. 994–1003.
156. Primary crystallization in Al-rich metallic glasses at unusually low temperatures / J. Bokeloh, N. Boucharat, H. Rősner, G. Wilde // Acta Mater. – 2010. – Vol. 58. – P. 3919–3926.
157. Gao M. C. Devitrification sequence map in the glass forming Al–Ni–Gd system / M. C. Gao, G. J. Shiflet // Scr. Mater. – 2005. – Vol. 53. – P. 1129–1134.
158. Atom probe tomography study of ultrahigh nanocrystallization rates in FeSiNbBCu soft magnetic amorphous alloys on rapid annealing / K. G. Pradeep, G. Herzer, P. Choi, D. Raabe // Acta Mater. – 2014. – Vol. 68. – P. 295–309.
159. High performance Fe-based nanocrystalline alloys with excellent thermal stability / T. Liu, F. Li, A. Wang [et al.] // J. Alloys Compd. – 2019. – Vol. 776. – P. 606–613.
160. Clarke D. R. Grain boundary phases in a hot-pressed MgO fluxed silicon nitride / D. R. Clarke, G. Thomas, // J. Am. Ceram. Soc. – 1977. – Vol. 60. – P. 491–495.
161. Dillon S. J. Relating grain-boundary complexion to grainboundary kinetics I: calcia-doped alumina / S. J. Dillon, M. P. Harmer // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 91. – P. 2304–2313.
162. Segregation-induced grain boundary premelting in nickel-doped tungsten / J. Luo, V. K. Gupta, D. H. Yoon, H. M. Meyer // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87. – P. 231902 (3 p.).
163. Complexion: a new concept for kinetic engineering in materials science / S. J. Dillon, M. Tang, W. C. Carter, M. P. Harmer // Acta Mater. – 2007. – Vol. 55. – P. 6208–6218.
164. Schuler J. D. Amorphous complexions enable a new region of high temperature stability in nanocrystalline Ni–W / J. D. Schuler, O. K. Donaldson, T. J. Rupert // Scripta Mater. – 2018. – Vol. 154. – P. 49–53.
165. Grigorian C. M. Thick Amorphous Complexion Formation and Extreme Ther-

mal Stability in Ternary Nanocrystalline Cu–Zr–Hf Alloys / C. M. Grigorian, T. J. Rupert // Acta Mater. – 2019. – Vol. 179. – P. 172–182.

166. Zhou N. Stabilization of nanocrystalline alloys at high temperatures via utilizing high-entropy grain boundary complexions / N. Zhou, T. Hu, J. Huang, J. Luo // Scripta Mater. – 2016. – Vol. 124. – P. 160–163.
167. Weissmüller J. Alloy effects in nanostructures / J. Weissmüller // Nanostruct. Mater. – 1993. – Vol. 3. – P. 261–272.
168. Abdeljawad F. Stabilization of nanocrystalline alloys via grain boundary segregation: a diffuse interface model / F. Abdeljawad, S. M. Foiles // Acta Mater. – 2015. – Vol. 101. – P. 159–171.
169. Ductile crystalline-amorphous nanolaminates / Y. Wang, J. Li, A. V. Hamza, T. W. Barbee // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. – 2007. – Vol. 104, Is. 27. – P. 11155–11160.
170. Microstructural evolution, mechanical properties and deformation mechanisms of nanocrystalline Cu thin films alloyed with Zr / P. Zhang, J. Y. Zhang, J. Li [et al.] // Acta Mater. -2014. – Vol. 76. – P. 221-237.
171. Поперенко Л. В. Прояв локалізованих електронних станів в оптичних властивостях аморфних і наноструктурованих металевих сплавів / Л. В. Поперенко, Д. Ю. Манько // Реєстрація, зберігання і обробка даних. – 2010. – Т. 12, № 2. – С. 34–42.
172. Методы исследования и контроля шероховатости поверхности металлов и сплавов / Ю. Ф. Назаров, А. М. Шкилько, В. В. Тихоненко, И. В. Компанеец // Физич. инженерия поверхн. – 2007. – Т. 5, № 3–4. – С. 207–216.
173. Субшероховатость и морфологические особенности поверхности аморфного сплава $Fe_{82}Si_4B_{14}$ при термической обработке / В. Х. Касияненко, В. Л. Карбовский, В. А. Артемюк [и др.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2015. – Т. 13, № 2. – С. 337–347.
174. Optical properties of the modified structures of surface layers of amorphous metallic alloy ribbons / L. V. Poperenko, V. G. Kravets, S. I. Lysenko, K. L. Vinnichenko // Funct. Mater. – 2006. – Vol. 13, Is. 1. – P. 154–160.

175. Effect of surface roughness of chill wheel on ribbon formation in the planar flow casting process / Yu-G. Su, F. Chen, C.-Y. Wu, M.-H. Chang // J. Mater. Process. Techn. – 2016. – Vol. 229. – P. 609–613.
176. AFM surface morphology and magnetic properties of nanocrystalline $Fe_{71}Nb_{3.7}Cu_1Al_3Mn_{0.8}Si_{13.5}B_7$ ribbons / A. K. Panda, M. Manimaran, A. Mitra, S. Basu // Appl. Surf. Sci. – 2004. – Vol. 235. – P. 475–486.
177. The surface structural and mechanical properties of the amorphous $Co_{22}Y_{54}Al_{24}$ ribbon / A. Bukowska, P. Pietrusiewicz, K. Zdrodowska, M. Szota // Adv. Sci. Technol. – Res. J. – 2013. – Vol. 7, Is. 19. – P. 1–4.
178. Surface topography, microstructure and magnetic domains in Al for Sn substituted metamagnetic Ni–Mn–Sn Heusler alloy ribbons / P. Czaja, W. Maziarz, J. Przewoźnik [et al.] // Intermetallics. – 2014. – Vol. 55. – P. 1–8.
179. Nabiałek M. Effect of rapid quenching on the copper wheel surface on the microstructure, surface development and microhardness of $Fe_{86}Zr_7Nb_1Cu_1B_5$ amorphous ribbons / M. Nabiałek // Inżynieria Materiałowa. – 2014. – Vol. 35, Is. 2. – P. 176–178.
180. Optical properties of surface layers of Co-based amorphous metallic alloys / L. V. Poperenko, V. G. Kravets, S. I. Lysenko, K. L. Vinnichenko // J. Magn. Magn. Mater. – 2005. – Vol. 290–291. – P. 640–643.
181. Takahara Y. EXAFS and Mössbauer studies on local atomic structure in an amorphous Fe–B–Si alloy / Y. Takahara, N. Narita // Mater. Sci. Eng. A. – 2001. – Vol. 315. – P. 153–157.
182. Исследование процессов структурной релаксации поверхности аморфного сплава $Fe_{77}Si_8B_{15}$ методом сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии / В. Л. Карбовский, А. Г. Ильинский, Ю. В. Лепеева, Ю. А. Загородний // Металлофиз. новейш. технол. – 2012. – Т. 34, № 1. – С. 99–110.
183. Zhang Y. R. The effect of niobium alloying additions on the crystallization of a Fe–Si–B–Nb alloy / Y. R. Zhang, R. V. Ramanujan // J. Alloys Compd. – 2005. – Vol. 403. – P. 197–205.
184. AFM investigations during the nanostructure formation in FeZrB alloys / J. I.

Paredes, V. M. Prida, P. Gorria, B. Hernando // J. Non-Cryst. Sol. – 2007. – Vol. 353. – P. 883–887.

185. Pon-On W. Nanocrystallization kinetics of amorphous $Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$ magnetic ribbons / W. Pon-On, P. Winotai, I. -M. Tang // Mater. Res. Bull. – 2008. – Vol. 43. – P. 1004–1015.
186. Поплавко Ю. М. Основы физики магнитных явлений: Учебное пособие / Ю. М. Поплавко. – Киев: НТУУ “КПИ”, 2007. – 114 с.
187. FINEMET. EMC Components. – Hitachi Metals Ltd, 2016. – 32 p.
188. Kwon S. Improvement of saturation magnetic flux density in Fe–Si–B–Nb–Cu nanocomposite alloys by magnetic field annealing / S. Kwon, S. Kim, H. Yim // Current Appl. Phys. – 2020. – Vol. 20, Is. 1. – P. 37–42.
189. Шпак А. П. Ресурсозберігаючі технології виробництва нанокристалічних прецизійних магнітних матеріалів як складова інноваційного розвитку енергетичної та електротехнічної галузей промисловості України / А. П. Шпак, В. В. Маслов, В. К. Носенко // Наука і інновації. – 2005. – Т. 1, № 3. – С. 92–111.
190. О структуре расплава, ее наследовании при аморфизации и влиянии на магнитные свойства аморфного сплава $Fe_{80}Si_6B_{14}$ / В. В. Маслов, А. Г. Ильинский, В. К. Носенко [и др.] // Физика и техника высоких давлений. – 2005. – Т. 15, № 2. – С. 105–115.
191. Нанокристаллизация в сплавах типа Finemet / В. В. Маслов, В. К. Носенко, Л. Е. Тараненко, А. П. Бровко // Физика металлов и металловедение. – 2001. – Т. 91, № 5. – С. 47–55.
192. Носенко В. К. Аморфні та нанокристалічні сплави для приладобудування і енергоефективних технологій (за матеріалами наукової доповіді на засіданні Президії НАН України 25 лютого 2015 р.) / В. К. Носенко // Вісн. НАН України. – 2015. – № 4. – С. 68–79.
193. Amorphous Metallic Alloys / F. E. Luborsky (Ed.). – London: Butterworth & Co Ltd., 1983. – 534 p.
194. Аморфные и нанокристаллические магнитопроводы для высокочувстви-

тельных датчиков индукционных магнитометров / В. К. Носенко, В. В. Кирильчук, П. П. Кочкубей, В. З. Балан // Металлофиз. новейшие технол. – 2015. – Т. 37, № 2. – С. 135–148.

195. Mattern N. Effect of Cu and Nb on crystallization and magnetic properties of amorphous $Fe_{77.5}Si_{15.5}B_7$ alloys / N. Mattern, A. Danzig, M. Müller // Mater. Sci. Eng. A. – 1995. – Vol. 194, Is. 1. – P. 77–85.
196. Influence of Cu and Zr on crystallization and the optimization of magnetic properties in amorphous alloys based on iron / Z. Stokłosa, J. Rasek, P. Kwapulinski, G. Badura, G. Haneczok // Arch. Mater. Sci. – 2004. – Vol. 25, Is. 4. – P. 477–485
197. Influence of Cu and Nb on the nanocrystallization and magnetic properties of amorphous alloys based on Iron / L. Bednarska, G. Haneczok, M. Kovbuz, B. Kotur, O. Hertsyk // Mater. Sci. – 2007. – Vol. 43, No. 6. – P. 890–894.
198. Magnetic and structural properties of $Fe_{92-x}Nb_7Cu_1B_x$ alloys / R. Andrejco, R. Matejko, R. Varga [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. – 2000. – Vol. 215–216. – P. 381–383.
199. Optimization of soft magnetic properties in $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb and Dy) group of amorphous alloys / A. Chrobak, G. Haneczok, O. Zivotsky [et al.] // Acta Phys. Pol. A. – 2016. – Vol. 130, Is. 4. – P. 916–919.
200. Karolus M. Applications of Rietveld refinement in Fe–B–Nb alloy structure studies / M. Karolus // J. Mater. Proc. Technol. – 2006. – Vol. 175. – P. 246–250.
201. Hasiak M. Microstructure and some magnetic properties of amorphous and nanocrystalline Fe–Cu–Nb–Si–B alloys / M. Hasiak, W. H. Ciurzyńska, Y. Yamashiro // Mater. Sci. Eng. A. – 2000. – Vol. 293. – P. 261–266.
202. Influence of transition and rare earth elements on magnetic properties of Fe-Nb-B-M (M = Ni, Ag, Gd, Tb) bulk nanocrystalline alloys / G. Ziółkowski, N. Randrianantoandro, A. Chrobak [et al.] // Acta Phys. Pol. A. – 2012. – Vol. 121, Iss. 5–6. – P. 1266–1269.
203. Phase structure and magnetic properties of Fe–Nb–B–Tb type of bulk nanocrystalline alloys / A. Chrobak, G. Ziołkowski, N. Randrianantoandro, J. Kli-

montko, G. Haneczok // J. Alloys Compd. – 2012. – Vol. 537. – P. 154–158.

204. AFM study and magnetic properties on nanocrystalline $Fe_{73.5-x}Cr_xSi_{13.5}B_9Nb_3Au_1$ (x = 1~5) alloys / A.-T. Le, N. Chau, N. D. Cuong [et al.] // J. Magn. – 2006. – Vol. 11, Is. 1. – P. 43–50.
205. An empirical criterion for predicting the glass-forming ability of amorphous alloys based on electrical transport properties / L. F. Wang, Q. D. Zhang, X. Cui, F. Q. Zu // J. Non-Cryst. Sol. – 2015. – Vol. 419. – P. 51–57.
206. Umetsu Y. R. Thermal and electrical transport properties of Zr-based bulk metallic glassy alloys with high glass-forming ability / Y. R. Umetsu, R. Tu, T. Goto // Mater. Trans. – 2012. – Vol. 53, Is. 10. – P. 1721–1725.
207. Судзуки К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Худзимори, К. Хасимото. – М. : Металлургия, 1987. – 328 с.
208. Local atomic order, electronic structure and electron transport properties of Cu-Zr metallic glasses / J. Antonowicz, A. Pietnoczka, K. Pękała, J. Latuch, G. A. Evangelakis // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 115. – 203714 (6 p.).
209. Electric and magnetic properties of $Al_{86}Ni_8R_6$ (R=Sm, Gd, Ho) alloys in liquid and amorphous states / V. Sidorov, P. Svec, P. Svec Sr. [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. – 2016. – Vol. 408. – P. 35–40.
210. Zakharenko M. I. Interrelation between the electrical resistance of amorphous alloys and their atomic and electronic structures / M. I. Zakharenko, T. V. Kalnysh, M. P. Semen'ko // Phys. Met. Metallogr. – 2012. – Vol. 113, Is. 8. – P. 762–770.
211. Electrical resistivity of simple metal amorphous alloys at moderately low temperatures / Yu. P. Krasny, J. Krawczyk, M. Kaptur, Z. Gurskii // Phys. B. – 2003. – Vol. 328. – P. 179–192.
212. Електроопір та магнетоопір аморфних металевих стопів на основі заліза та кобальту / М. П. Семенько, М. І. Захаренко, Ю. А. Куницький, В. А. Макара, А. П. Шпак // Успехи физ. мет. – 2009. – Т. 10. – С. 131–205.
213. Кругляк Ю. О. Уроки наноелектроніки: спінтроніка в концепції "знизу–вгору" / Ю. О. Кругляк, Н. Ю. Кругляк, М. В. Стріха // Sensor Electron.

Microsyst. Technol. – 2013. – Vol. 10, Is. 2. – P. 5–38.

214. Davis E. A. Conduction in non-crystalline systems. V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors / E. A. Davis, N. F. Mott // Phil. Mag. – 1970. – Vol. 22, Is. 179. – P. 903–922.
215. Дослідження електричних властивостей та структури аморфних стопів системи Fe–B–P–Nb–Cr // Є. І. Ярмощук, Т. М. Міка, Г. М. Зелінська, В. К. Носенко, М. П. Семенько // Металлофиз. новейшие технол. – 2018. – Т. 40, № 12. – С. 1589–1602.
216. Electric properties and crystallization behavior of Al-TM-REM amorphous alloys / B. Rusanov, V. Sidorov, P. Svec [et al.] // J. Alloys Compd. – 2019. – Vol. 787. – P. 448–451
217. Закис Ю. Р. Дефекты в стеклообразном состоянии вещества / Ю. Р. Закис. – Рига: Зинатне, 1984. – 202 с.
218. Поплавко Ю. М. Фізичне матеріалознавство: навч. посіб. / Ю. М. Поплавко, С. О. Воронов, Ю. І. Якименко. – К. : НТУУ «КПІ», 2011. – Ч. 3. Провідники та магнетики. – 372 с.
219. Калинин Ю. Е. Электрические свойства аморфных нанокомпозитов $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(Al_2O_3)_{1-x}$ / Ю. Е. Калинин, А. Н. Ремизов, А. В. Сытников // Физ. твёрд. тела. – 2004. – Т. 46, Вып. 11. – С. 2076–2082.
220. Белозеров В. Аморфные металлические материалы / В. Белозеров, Ю. Стародубцев // Силовая электроника. – 2009. – №2. – С. 86–89.
221. Никируй Ю. С. Вплив лазерного опромінення на структуру та властивості аморфного сплаву $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{15.5}B_7$ / Ю. С. Никируй, С. І. Мудрий, А. К. Борисюк // Фіз. хім. тв. тіла. – 2012. – Т. 13, № 4. – С. 890–894.
222. Cooling rate effect on Young's modulus and hardness of a Zr-based metallic glass / Z. Y. Liu, Y. Yang, S. Guo [et al.] // J. Alloys Compd. – 2011. – Vol. 509. – P. 3269–3273.
223. Effect of cooling rate on the crystallization and mechanical behaviour of Zr-Ga-Cu-Ni metallic glass composition / D. Singh, R. K. Mandal, R. S. Tiwari, O. N. Srivastava // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 648. – P. 456–462.

224. Effect of quenching rate on the microstructure and mechanical behavior of $Ce_{75}Al_{21}Ga_4$ glassy alloy / D. Singh, D. Singh, R. K. Mandal, O. N. Srivastava, R. S. Tiwari // Mater. Charact. – 2017. – Vol. 134. – P. 18–24.
225. Nabiałek M. Effect of rapid quenching on the copper wheel surface on the microstructure, surface development and microhardness of $Fe_{86}Zr_7Nb_1Cu_1B_5$ amorphous ribbons / M. Nabiałek // Inżynieria Materiałowa. – 2014. – Vol. 35, Is. 2. – P. 176–178.
226. The surface structural and mechanical properties of the amorphous $Co_{22}Y_{54}Al_{24}$ ribbon / A. Bukowska, P. Pietrusiewicz, K. Zdrodowska, M. Szota // Adv. Sci. Technol. – 2013. – Vol. 7, Is. 19. – P. 1–4.
227. Отримання аморфно-нанокристалічних сплавів частковою кристалізацією металевих стекол / В. І. Лисов, Т. Л. Цареградська, О. В. Турков, Г. В. Саєнко // Журн. нано- та електронної фіз. – 2017. – Т. 9, № 3. – 03006 (4 с).
228. Szewieczek D. Structure and mechanical properties of amorphous $Fe_{84}Nb_7B_9$ alloy during crystallisation / D. Szewieczek, J. Tyrlik-Held, S. Lesz // J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. – 2007. – Vol. 24, Is. 2. – P. 87–90.
229. Kursun C. Microstructural characterization of rapidly solidified $Cu_{50}Zr_{40}Ni_5Ti_5$ amorphous alloy / C. Kursun, M. Gögebakan, Y. Gencer // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 643, Suppl. 1 – P. S33–S38.
230. Zdrodowska K. Properties ribbon amorphous $Fe_{73}Ti_5Y_3B_{19}$ and $Fe_{73}Co_5Y_3B_{19}$ produced by melt-spinning / K. Zdrodowska, P. Kwarciak, M. Szota, M. Nabiałek // J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. – 2013. – Vol. 61, Iss. 1. – P. 20–28.
231. Pietrusiewicz P. Effect of selected alloying elements on the soft-magnetic and mechanical properties of injection-cast $Fe_{61}Co_{10}Y_8Me_1B_{20}$ alloys (Me = Nb, W or Mo) / P. Pietrusiewicz, M. Nabiałek // Arch. Metall. Mater. – 2018. – Vol. 63, Is. 1. – P. 61–64.
232. Zhang K. New fracture morphology of amorphous $Fe_{78}Si_9B_{13}$ alloy / K. Zhang, X. Li // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2008. – Vol. 18. – P. 383–387.
233. Fracture instability in brittle Mg-based bulk metallic glasses / D. G. Pan, H. F. Zhang, A. M. Wang, Z. G. Wang, Z. Q. Hu // J. Alloys Compd. – 2007. – Vol.

438, Iss. 1−2. – P. 145−149.

234. Shen J. Formation of nanowaves in compressive fracture of a less-brittle bulk metallic glass / J. Shen, W. Z. Liang, J. F. Sun // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89, Is. 12. – 121908 (3 p.).
235. Evolution of nanoscale morphology on fracture surface of brittle metallic glass / G. Wang, Y. T. Wang, Y. H. Liu [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89. – 21909(3 p.).
236. Вплив легування рідкісноземельними металами на механічні властивості трубної сталі 17Г1С / Д. Ю. Петрина , О. Л. Козак, Б. Р. Шуляр, Ю. Д. Петрина, М. І. Греділь // Фіз.-хім. механ. матер. – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 21–26.
237. Ultrahigh thermal stability and hardness of nano-mixed fcc-Al and amorphous phases for multicomponent Al-based alloys // Y. Jin, A. Inoue, F. L. Kong [et al.] / J. Alloy. Compd. – 2020. – Vol. 832. – 154997 (11 p.)
238. Влияние замены никеля кобальтом на термическую устойчивость и микро-твёрдость сплавов $Al_{86}Ni_8Gd_6$ и $Al_{86}Ni_8Y_6$ с аморфной и нанокомпозитной структурой // В. К. Носенко, Е. А. Сегида, А. А. Назаренко [и др.] / Металлофиз. новейшие технол. – 2015. – Т. 37, № 1. – С. 49–65.
239. Вязкохрупкий переход в аморфных и нанокристаллических сплавах $Al_{87–86}(Ni,Co)_8(Y,Gd)_{5–6}$ при непрерывном нагреве / В. В. Маслов, В. И. Ткач, В. К. Носенко [и др.] // Физ. техн. высоких давлений. – 2011. – Т. 21, № 2. – С. 28–39.
240. Влияние содержания иттрия на термическую устойчивость и процессы нанокристаллизации аморфных сплавов $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_{6–x}Y_x$ и $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_{6–x}Y_x$ / В. К. Носенко, Е. А. Сегида, А. А. Назаренко [и др.] // Нано-системи, наноматеріали, нанотехнології. – 2013. – Т. 11, № 1. – С. 57–71.
241. Ultrahigh thermal stability and hardness of nano-mixed fcc-Al and amorphous phases for multicomponent Al-based alloys / Y. Jin, A. Inoue, F. L. Kong [et al.] // J. Alloy. Compd. – 2020. – Vol. 832. – 154997 (11 p.).
242. Jiang W. H. Mechanical behavior of shear bands and the effect of their

relaxation in a rolled amorphous Al-based alloy / W. H. Jiang, F. E. Pinkerton, M. Atzmon // Acta Mater. – 2005. – Vol. 53. – P. 3469–3477.

243. Naka M. Effect of metalloidal elements on corrosion resistance of amorphous iron-chromium alloys / M. Naka, K. Hashimoto, T. Masumoto // J. Non-Cryst. Sol. – 1978. – Vol. 28. – P. 403–413.
244. Souza C. A. C. Corrosion resistance of Fe-Cr-based amorphous alloys: An overview / C. A. C. Souza, D. V. Ribeiro, C. S. Kiminami // J. Non-Cryst. Sol. – 2016. – Vol. 442. – P. 56–66.
245. Naka M. Change in corrosion behavior of amorphous Fe–P–C alloys by alloing with various metallic elements / M. Naka, K. Hashimoto, T. Masumoto // J. Non-Cryst. Sol. – 1979. – Vol. 31. – P. 355–365.
246. Hanham C. M. Corrosion behavior of amorphous iron-base alloys / C. M. Hanham, Y. Waseda, K. T. Aust // Mater. Sci. Eng. – 1980. – Vol. 45. – P. 71–76.
247. Baer D. R. Chemistry of corrosion layers on amorphous FeNiCrPB alloys / D. R. Baer, M. T. Thomas // J. Vac. Sci. Technol. – 1981. – Vol. 18. – P. 722–726.
248. Corrosion resistance of amorphous and nanocrystalline Fe–M–B (M=Zr, Nb) alloys / C. A. C. Souza, M. F. de Oliveira, J. E. May [et al.] // J. Non-Cryst. Sol. – 2000. – Vol. 273. – P. 282–288.
249. Souza C. A. C. Influence of structural relaxation and partial devitrification on the corrosion resistance of $Fe_{78}B_{13}Si_9$ amorphous alloy / C. A. C. Souza, F. S. Politi, C. S. Kiminami // Scripta Materialia – 1998. – Vol. 39, Is. 3. – P. 329–334.
250. Corrsion studies on Fe-based amorphous alloys in simulated PEM fuel cell environment / J. Jayaraj, Y. C. Kim, K. B. Kim, H. K. Seok, E. Fleuri // Sci. Technol. Adv. Mater. J. – 2005. – Vol. 6. – P. 282–289.
251. Zohdi H. Effect of Nb addition on corrosion behavior of Fe-based metallic glasses in Ringer's solution for biomedical applications / H. Zohdi, H. R. Shafverdi, S. M. M. Hadavi // Electrochem. Comm. – 2011. – Vol. 13. – P. 840–843.
252. Koga G. Y. Corrosion properties of Fe–Cr–Nb–B amorphous alloys and coatings / G. Y. Koga, R. P. Nogueira, V. Roche, A. R. Yavari, A. K. Melle, J.

Gallero, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, W. J. Botta // Surface Coatings Technol. – 2014. – Vol. 254. – P. 238–243.

253. Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys / W. J. Botta, J. E. Berger, C. S. Kiminami [et al.] // J. Alloy. Compd. – 2014. – Vol. 586, Suppl. 1. – P. S105–S110.
254. Corrosion properties of amorphous, partially, and fully crystallized $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ alloy / D. D. Coimbrao, G. Zepon, G. Y. Koga [et al.] // J. Alloy. Compd. – 2020. – Vol. 826. – 154123.
255. Improved corrosion resistance of novel Fe-based amorphous alloys / J. Li, L. Yang, H. Ma [et al.] // Mater. Design – 2016. – Vol. 95. – P. 225–230.
256. Passivation of a corrosion resistant high entropy alloy in non-oxidizing sulfate solutions / K. F. Quiambrao, S. J. McDonnell, D. K. Schreiber [et al.] // Acta Materialia – 2019. – Vol. 164. – P. 362–376.
257. Thermally induced microstructural transformations and anti-corrosion properties of $Co_{70}Fe_5Si_{10}B_{15}$ amorphous alloy / M. M. Vasić, T. Zak, N. Pizurova [et al.] // J. Non-Cryst. Sol. – 2018. – Vol. 500. – P. 326–335.
258. Effect of thermally induced relaxation on passivity and corrosion of an amorphous Al–Co–Ce alloy / N. R. Tailleart, R. Huang, T. Aburada, D. J. Horton, J. R. Scully // Corrosion Sci. – 2012. – Vol. 59. – P. 238–248.
259. Corrosion of $Al_{85}Ni_9Ce_6$ amorphous alloy in the first hours of immersion in 3. 5t-wt% NaCl solution: The role of surface chemistry / L. A. de Oliveira, M. C. L. de Oliveira, C. T. Rios, R. A. Antunes // Surf. Interface Anal. – 2020. – Vol. 52. – P. 50–62.
260. Thermally induced structure evolution on the corrosion behavior of Al–Ni–Y amorphous alloys / L. M. Zhang, S. D. Zhang, A. L. Ma [et al.] // Corrosion Sci. – 2018. – Vol. 144. – P. 172–183.
261. Electrochemical characterization of $Al_{84}Ni_9Y_7$ metallic glass after annealing process / R. Babilas, A. Bajorek, M. Spilka, W. Łoński, D. Shyba // J. Non-Cryst. Sol. – 2019. – Vol. 518. – P. 24–35.
262. Thermally induced microstructural transformations and anti-corrosion properties

of $Co_{70}Fe_5Si_{10}B_{15}$ amorphous alloy / Milica M. Vasić, Tomáš Žák, Naděžda Pizúrová, Pavla Roupcová, Dragica M. Minić // J. Non-Cryst. Sol. – 2018. – Vol. 500. – P. 326–335.

263. Corrosion behavior of amorphous Ni–Cr–Nb–P–B bulk alloys in 6M HCl solution / H. Habazaki, H. Ukai, K. Izumiya, K. Hashimoto // Mater. Sci. Eng. A. – 2001. – Vol. 318. – P. 77–86.
264. Corrosion behavior of Zr–(Nb–)Al–Ni–Cu glassy alloy / S. Pang, T. Zhang, H. Kimura, K. Asami, A. Inoue // Mater. Transact. JIM. – 2000. – Vol. 41(11). – P. 1490–1494.
265. Zander D. Corrosion of amorphous and nanocrystalline Zr-based alloys / D. Zander, U. Köster // Mater. Sci. Eng. A. – 2004. – Vol. 375–377. – P. 53–59.
266. Naka M. Corrosion behavior of amorphous and crystalline Cu50Ti50 and Cu50Zr50 alloys / M. Naka, K. Hashimoto, T. Masumoto // J. Non-Cryst. Sol. – 1978. – Vol. 30. – P. 29–36.
267. Effect of atomic structure on preferencila oxidation of alloys: amorphous versus crystalline Cu–Zr / Y. Hu, L. P. H. Jeurgens, P. Schützendübe [et al.] // J. Mater. Sci. Technol. – 2020. – Vol. 40. – P. 128–134.
268. Corrosion-resistant and amorphous surface alloys / K. Hashimoto, N. Kumagai, H. Yoshioka [et al.] // Corrosion Sci. – 1993. – Vol. 35. – P. 363–370.
269. Influence of Remelting Treatment on Corrosion Behavior of Amorphous Alloys / Liu Jingtao, Hou Jixin, Zhang Xiaorong [et al.] // Rare Metal Materials and Engineering. - 2017. – Vol. 46, Is. 2 – P. 0296–0300.
270. Effect of annealing below the crystallization temperature on the corrosion behavior of Al–Ni–Y metallic glasses / R. Jindal, V. S. Raja, M. A. Gibson [et al.] // Corrosion Sci. – 2014. – Vol. 84. – P. 54–65.
271. Insight into thermodynamics and corrosion behavior of Al–Ni–Gd glassy alloys from atomic structure / G. H. Li, S. P. Pan, J. Y. Qin, Z. H. Zhang, W. M. Wang // Corrosion Sci. – 2013. – Vol. 66. – P. 360–368.
272. Prominent inhibition efficiency of sodium nitrate to corrosion of Al-based amorphous alloy / M. H. Gao, S. D. Zhang, B. J. Yang [et al.] // Appl. Surf. Sci.

– 2020. – Vol. 530. – 147211.

273. Sweitzer J. E. Localized corrosion of $Al_{90}Fe_5Gd_5$ and $Al_{87}Ni_{8.7}Y_{4.3}$ alloys in the amorphous, nanocrystalline and crystalline states: resistance to micrometer-scale pit formation / J. E. Sweitzer, G. J. Shiflet, J. R. Scully // Electrochim. Acta. – 2003. – Vol. 48. – P. 1223–1234.
274. Correlation between the corrosion behavior and corrosion films formed on the surfaces of $Mg_{82-x}Ni_{18}Nd_x$ (x=0, 5, 15) amorphous alloys / H. B. Yao, Y. Li, A. T. S. Wee, J. S. Pan, J. W. Chai // Appl. Surf. Sci. – 2001. – Vol. 173. – P. 54–61.
275. Study on corrosion behavior of Mg-based bulk metallic glasses in NaCl solution / R. Babilas, A. Bajorek, W. Simka, D. Babilas // Electrochim. Acta. – 2016. – Vol. 209. – P. 632–642.
276. Baron A. Corrosion of amorphous and nanocrystalline Fe-based alloys and its influence on their magnetic behavior / A. Baron, D. Szewieczek, G. Nawrat // Electrochim. Acta. – 2007. – Vol. 52. – P. 5690–5695.
277. Fe-based soft magnetic amorphous alloys with high saturation magnetization above 1. 5 T and high corrosion resistance / Y. Han, C. T. Chang, S. L. Zhu [et al.] // Intermetallics. – 2014. – Vol. 54. – P. 169–175.
278. New Fe-based soft magnetic amorphous alloys with high saturation magnetization and good corrosion resistance for dust core application / Y. Han, F. L. Kong, F. F. Han [et al.] // Intermetallics. – 2016. – Vol. 76. – P. 18–25.
279. Koba E. S. Effect of plastic deformation and high pressure working on the structure and microhardness of metallic glasses / E. S. Koba, Yu. V. Milman, A. P. Rachek // Acta Metall. Mater. – 1994. – Vol. 42. – P. 1383–1388.
280. A review of catalytic performance of metallic glasses in wastewater treatment: Recent progress and prospects / Lai-Chang Zhang, Zhe Jia, Fucong Lyu, Shun-Xing Liang, Jian Lu // Progress in Mat. Sci. – 2019. - Vol. 105. – 100576.
281. Zhang C. Effects of the addition of Co, Ni or Cr on the decolorization properties of Fe-Si-B amorphous alloys / C. Zhang, Z. Zhu, H. Zhang // J. Phys. Chem. Sol. – 2017. – Vol. 110. – P. 152–160.

282. Excellent reusability of FeBC amorphous ribbons induced by progressive formation of through-pore structure during acid orange 7 degradation / F. Miao, Q. Wang, Q. Zeng [et al.] // J. Mater. Sci. Technol. – 2020. – Vol. 38. – P. 107–118.
283. Lucente A. M. Pitting and alkaline dissolution of an amorphous-nanocrystalline alloy with solute-clean nanocrystals / A. M. Lucente, J. R. Scully // Corrosion Sci. – 2007. – Vol. 49. – P. 2351– 2361.
284. Altube A. Thermal and electrochemical properties of cobalt containing Finemet type alloys / A. Altube, A. R. Pierna // Electrochim. Acta. – 2004. – Vol. 49. – P. 303–311.
285. Formation of micro/nano pits with high catalytic activity on $Fe_{80}B_{20}$ amorphous alloy / X. H. Zhang, Y. Q. Zeng, L. Yin [et al.] // Corrosion Sci. – 2018. – Vol. 141. – P. 109– 116.
286. Passive oxide film characterization on Al-Cr-Fe and Al-Cu-Fe-Cr complex metallic alloys in neutral to alkaline electrolytes by photo- and electrochemical methods / E. Ura-Binczyk, A. Beni, M. Lewandowska, P. Schmutz // Electrochim. Acta. – 2014. – Vol. 139. – P. 289– 301.
287. The corrosion behavior of amorphous and nanocrystalline $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{15.5}B_7$ alloy / A. Gavrilović, L. D. Rafailović, W. Artner, J. Wosik, A. H. Whitehead // Corrosion Sci. – 2011. – Vol. 53. – P. 2400– 2405.
288. Szewieczek D. Corrosion investigations of nanocrystalline iron based alloy / D. Szewieczek, J. Tyrlik-Held, Z. Paszenda // J. Mater. Process. Technol. – 1998. – Vol. 78. – P. 171–176.
289. Coirrosion performance and metal iron release of amorphous and nanocrystalline Fe-based alloys under simulated body fluid conditions / H. Zohdi, M. Bozorg, R. Arabi Jeshvaghani, H. R. Shahverdi, S. M. M. Hadavi // Mater. Lett. – 2013. – Vol. 94. – P. 193– 196.
290. Influence of chromium concentration and partial crystallization on the corrosion resistance of FeCrNiB amorphous alloys / Berger J. E., Jorge A. M., Koga G. Y. [et al.] // Mat. Characterization. – 2021. – Vol. 179. – P. 111369-111378.

291. Effect of Si addition on the corrosion properties of amorphous Fe-based soft magnetic alloys / Z. Dan, K. Takenaka, Y. Zhang [et al.] // J. Non-Cryst. Sol. – 2014. – Vol. 402. – P. 36–43.
292. Effect of Cr addition on thermal stability, soft magnetic properties and corrosion resistance of FeSiB amorphous alloys / D. D. Xu, B. L. Zhou, Q. Q. Wang [et al.] // Corrosion Sci. – 2018. – Vol. 138. – P. 20– 27.
293. Souza C. A. C. Crystallization and corrosion resistance of amorphous FeCuNbSiB / C. A. C. Souza, C. S. Kiminami // J. Non-Cryst. Sol. – 1997. – Vol. 219. – P. 155–159.
294. Partial crystallization and corrosion resistance of amorphous Fe-Cr-M-B (M=Mo, Nb) alloys / C. S. Kiminami, C. A. C. Souza, L. F. Bonavina [et al.] // J. Non-Cryst. Sol. – 2010. – Vol. 356. – P. 2651–2657.
295. Park J.-S. Effects of gadolinium in Fe based amorphous ribbons with high boron contents on the neutron shildering efficiency / J.-S. Park, J. Kim, S.-H. Yi // Annals Nucl. Ener. – 2017. – Vol. 109. – P. 365–369.
296. Физико-химия аморфных (стеклообразных) металлических материалов / Под ред. Ковнеристого Ю. К. – М.: Наука, 1987. – 206 с.
297. Улиг Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г. Г. Улиг, Р. У. Реви // Под ред. Сухотина А. М. – Л.: Химия, 1989. – 456с.
298. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions / M. Pourbaix. – Houston, Texas: National association of corrosion engineers, 1974. – 648 p.
299. Zhao X. A comparison of corrosion behavior in saline environment: rare earth metals (Y, Nd, Gd, Dy) for alloying of biodegradable magnesium alloys / X. Zhao, L.-I. Shi, J. Xu // J. Mater. Sci. Technol. – 2013. – Vol. 29. – P. 781–787.
300. Effects of pre-corrosion on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of $RE_{65}Co_{25}Al_{10}$ (RE= Ce, La, Pr, Sm and Gd) bulk metallic glasses / Q. Xing, K. Zhang, Y. Wang [et al.] // Intermetallics. – 2015. – Vol. 67. – P. 94–101.

301. Influence of cerium content on the corrosion behavior of Al-Co-Ce amorphous alloys in 0. 6M NaCl solution / L. M. Zhang, S. D. Zhang, A. L. Ma [et al.] // J. Mater. Sci. Technol. – 2019. – Vol. 35. – P. 1378–1387.
302. Tailoring of corrosion behavior of Fe-based metallic glasses through inducing Nb-triggered netlike structure / C. G. Jia, J. Pang, S. P. Pan [et al.] // Corrosion Sci. – 2019. – Vol. 147. – P. 94–107.
303. Маттсон Э. Электрохимическая коррозия / Э. Маттсон. – М.: Металлургия, 1991. – 400 с.
304. Oxidation of amorphous alloys / Z. Xu, Y. Xu, A. Zhang, J. Wang, Z. Wang // J. Mat. Sci. Techn. – 2018. – Vol. 34, Is. 11. – P. 1977–2005.
305. Corrosion and corrosion inhibition of aluminia particulate/aluminium alloys metal matrix composites in neutral chloride solutions / C. Monticelli, F. Zucchi, G. Brunoro, G. Trabanelli // J. Appl. Electrochem. – 1997. – Vol. 27. – P. 325–334.
306. Reactivities of ultrathin alumina films exposed to intermediate pressures of H_2O: Substrate-mediated mechanism for growth and loss of surface order / J. Kelber, N. Magtoto, C. Vamala [et al.] // Surface Sci. – 2007. – Vol. 601. – P. 3464–3471
307. Corrosion behaviour of solar reflector coatings on AA 2024T3 – an electro-chemical impedance spectroscopy study / C. Siva Kumar, V. Shankar Rao, V. S. Raja [et al.] // Corr. Sci. – 2002. – Vol 44. – P. 387–393
308. Zhang B. Electrochemical corrosion behaviour of microcrystalline aluminium in acidic solutions / Bo Zhang, Ying Li, Fuhui Wang // Corr. Sci. – 2007. – Vol. 49. – P. 2071–2082.
309. Mazhar A. A. The role of chloride ions and pH in the corrosion and pitting of Al – Si alloys / A. A. Mazhar, S. T. Arab, E. A. Noor // J. Appl. Electrochem. – 2001. – Vol. 31. – P. 1131–1140.
310. McCafferty E. Sequence of steps in the pitting of aluminium by chloride ions / E. McCafferty // Corrosion Sci. – 2003. – Vol. 45. – P. 1421–1438.
311. Influence of yttrium on surface chemistry and stability of passive film in Al-

based binary metallic glasses / M. Gao, S. Zhang, B. Yang, J. Wang // Appl. Surface Sci. – 2018. – Vol. 457. – P. 536–547.

312. Mihailov L. Effect of microstructure on the electrocatalytic activity for hydrogen evolution of amorphous and nanocrystalline Zr-Ni alloys / L. Mihailov, T. Spassov, M. Bojinov // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – Vol. 37. – P. 10499–10506.
313. Sequeira C. A. C. Electrocatalytic activity of simple and modified Fe–P electrodeposits for hydrogen evolution from alkaline media / C. A. C. Sequeira, D. M. F. Santos, P. S. D. Brito // Energy. – 2011. – Vol. 36. – P. 847–853.
314. Safizadeh F. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review / Fariba Safizadeh, Edward Ghali, Georges Houlachi // Int. J. Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39. – P. 1–19.
315. Estejab A. Mathematical model of a parallel plate ammonia electrolyzer for combined wastewater remediation and hydrogen production / Ali Estejab, Damilola A. Daramola, Gerardine G. Botte // Water Research. – 2015. – Vol. 77. – P. 133–145.
316. Kinetics and electrocatalytic behavior of nanocrystalline CoNiFe alloy in hydrogen evolution reaction / M. Jafarian, O. Azizi, F. Gobal, M. G. Mahjani // Int. J. Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32. – P. 1686–1693.
317. Jukic A. Electrocatalytic behavior of the $Co_{33}Zr_{67}$ metallic glass for hydrogen evolution / A. Jukic, J. Piljac, M. Metikoš-Hukovic // J. Mol. Catalysis A: Chem. – 2001. – Vol. 166. – P. 293–302.
318. Grubač Z. Electrocatalytic Activity of the $Ni_{57.3}Co_{42.7}$ Alloy for the Hydrogen Evolution / Zoran Grubač, Antonija Sesar // Croat. Chem. Acta. – 2017. – Vol. 90, Is. 2. – P. 273–280.
319. On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution Part I. The mechanism / N. Krstajic´, M. Popovic´, B. Grgur, M. Vojnovic´, D. Sepa // J. Electroanal. Chem. – 2001. – Vol. 512. – P. 16–26.
320. On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution Part II. Effect of temperature / N. Krstajić, M. Popović, B. Grgur, M. Vojnović,

D. Sepa // J. Electroanal. Chem. – 2001. – Vol. 512. – P. 27–35.

321. Electrocatalytic behaviour of Co–Ni–R (R[Rare earth metal) crystalline alloys as electrode materials for hydrogen evolution reaction in alkaline medium / F. Rosalbino, S. Delsante, G. Borzone, E. Angelini // Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. – Vol. 33. – P. 6696–6703.
322. Navarro-Flores E. Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium / Elisa Navarro-Flores, Zhiwen Chong, Sasha Omanovic // J. Mol. Catalysis A: Chem. – 2005. – Vol. 226. – P. 179–197.
323. Electrocatalytic properties of Fe–R (R = rare earth metal) crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis / F. Rosalbino, D. Macci, E. Angelini, A. Saccone, S. Delfino // J. Alloy. Compd. – 2005. – Vol. 403. – P. 275–282.
324. Fe-Mo-R (R – rare earth metal) crystalline alloys as a cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline solution / F. Rosalbino, D. Maccio, A. Saccone, E. Angelini, S. Delfino // Int. J. Hydrogen Energy. – 2011. – Vol. 36. – P. 1965–1973.
325. Brookes H. C. The electrochemical and electrocatalytic behaviour of glassy metals / H. C. Brookes, C. M. Carruthers, T. B. Doyle // J. Appl. Electrochem. – 2005. – Vol. 35. – P. 903–913.
326. Fundo A. M. The electrocatalytic behaviour of electroless Ni–P alloys / A. M. Fundo, L. M. Abrantes // J. Electroanal. Chem. 2007. – Vol. 600. – P. 63–79.
327. Мирошниченко И. С. Установка для кристаллизации сплавов с большой скоростью охлаждения / И. С. Мирошниченко, И. В. Салли // Заводская лаборатория. – 1959. – Т. 25, № 11. – С. 1398–1399.
328. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / А. Ф. Скрышевский. – М: Высшая школа, 1980. – 328 с.
329. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Д. Девис. – М.: Мир, 1982. – 662 с.
330. Budniok A. Struktura, wlasciwosci i metody badan materialow otrymanych

elektrolitycznie / Antoni Budniok, Eugeniusz Lagiewka. – Katowice: Wydawnictwo Uniwersytetu Slaskiego, 2009. – 227 s.

331. Bojarski Z. Rentgenowska analiza strukturalna / Z. Bojarski, E. Łągiewka. – Katowice: Wyd. Uniwersytetu Śląskiego, 1995. – 478 s.
332. Kraus W. POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // J. Appl. Cryst. - 1996. – Vol. 29. – P. 301–303.
333. Rodriges-Carvajal J. An introduction to the program FullProf 2000 / Rodriges-Carvajal J. - Laboratoire Leon Brillouin, 2001. – 139 p.
334. Структура невпорядкованих систем. Теорія та моделювання / В. П. Казіміров, В. Е. Сокольський, О. С. Роїк, О. В. Самсонніков/ – К.: Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”, 2009. - 319 с.
335. Сидоренко С. І. Будова рідких, аморфних та кристалічних матеріалів / С. І. Сидоренко, М. А. Васильєв, М. В. Білоус. – Миколаїв: Вид. УДМТУ, 1999. − 286 с.
336. Міка Т. М. Структура, електричні, магнітні та електрохімічні властивості аморфних і структурованих сплавів $Al_{87}Y_5Ni_8$, легованих Gd (Dy) та/або Fe [Текст]: Дисертація … канд. хім. наук : 02. 00. 01 – неорганічна хімія / Міка Тарас Мирославович ; Львів. нац. ун-т ім. Івана Франка, Хім. ф-т. – Львів, 2011. – 143 арк.
337. Кулик Ю. О. Структурні зміни при нагріванні аморфних металевих сплавів на основі Al та Fe [Текст]: Дисертація … кандидата фізико-математичних наук : 01. 04. 13 – фізика металів / Кулик Юрій Орестович ; Львів. нац. ун-т ім. Івана Франка, Фіз. ф-т. – Львів, 2008. – 156 арк.
338. Шпак А. П. Кластерные и наноструктурные материалы / А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. Л. Карбоский. – Киев, Академпериодика, 2001. – 988 с.
339. Petkov V. RAD, a program for analysis of X-ray diffraction data from amorphous materials for personal computers / V. Petkov // J. Appl. Cryst. – 1989. – Vol. 22. – P. 387-389.
340. Тузяк О. Я. Основи електронної та зондової мікроскопії: навч. Посібник /

О. Я. Тузяк, В. Ю. Курляк. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2012. – 296 с.

341. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis / J. I. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Lyman [et al.]. – New York, NY: Springer, 2017. – 550 p.
342. Mansour A. N. A Study of the structure and the morphology of oxide films on amorphous Al–Fe–Ce alloys by XPS and SEM / A. N. Mansour, C. A. Melendres // J. Electrochem. Soc. – 1995. – Vol. 142, Is. 6. – P. 1961–1967.
343. Nova. Модуль обработки изображений: справочное руководство. – М.: «НТ – МДТ», 2006. – 120 с.
344. Surface morphology in amorphous Fe–Mo–Cu–B ribbon system / M. Paluga, P. Švec, D. Janičkovič, P. Mrafko, C. F. Conde // J. Non-Cryst. Solids. – 2007. – Vol. 353. – P. 2039–2044.
345. Nabiałek M. Novel, Fe-based functional bulk amorphous materials obtained using suction casting method / M. Nabiałek // Inżynieria Materiałowa. – 2014. – Vol. 35, Is. 2. – P. 171–175.
346. Evaluating the surface topography of pyrolytic carbon finger prostheses through measurement of various roughness parameters / A. Naylor, S. C. Talwalkar, I. A. Trail, Th. J. Joyce // J. Funct. Biomater. – 2016. – Vol. 7, Is. 2. – P. 9 (10 pp).
347. Матеріалознавство. Лабораторні роботи. Для студентів напряму підготовки 6.050503 «Машинобудування та металообробка», всіх форм навчання / С. О. Вірич, Т. В. Горячева, М. О. Бабенко, І. М. Лаппо. – Красноармійськ: КІІ Дон НТУ, 2012. – 51 с.
348. Нанотехнологии и специальные материалы: Учебное пособие для вузов / Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхин, С. А. Вологжанина, А. П. Петкова. – СПб.: Химиздат, 2009. – 336 с.
349. Budniok A. Problemy electrochemii w inzynierii materialowej / Antoni Budniok, Eugeniusz Lagiewka. – Katowice: Wydawnictwo Uniwersytetu Slaskiego. – 2009. – 194 s.
350. Першина К. Д. Спектроскопія імпедансу електролітичних параметрів / К. Д. Першина, К. О. Каздобін. – К.: Освіта України. – 2012. – 224 с.

351. Григорчак І. І. Імпедансна спектроскопія: навч. посібник / І. І. Григорчак, Г. В. Понеділок. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2011. – 352 с.
352. Захарченко К. В. Термодинамические характеристики аморфных сплавов кобальта / К. В. Захарченко, Д. К. Белащенко, И. Б. Куценюк // Изв. высш. учебн. заведен. Черная металлургия. – 1985. – №8. – С. 24–25.
353. Nanocrystallization and structure of $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ amorphous alloy / L. Bednarska, S. Mudry, M. Kovbuz [et al.] // J. Non-Cryst. Sol. – 2008. –Vol. 354, Iss. 35–39. – P. 4359–4362.
354. Патент на корисну модель №40157, МПК (2009): C01N 27/00, B82B 1/00 Спосіб виявлення нанокристалізації у аморфних металевих сплавах / Беднарська Лідія Михайлівна (UA), Ковбуз Мирослава Олексіївна (UA), Герцик Оксана Миронівна (UA), Котур Богдан Ярославович (UA); власник: Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u2008 12818; заявл. 03. 11. 2008; опубл. 25. 03. 2009, Бюл. № 6.
355. Бойчишин Л. М. Морфологія, структура та властивості аморфних сплавів, легованих РЗМ: монографія / Л. М. Бойчишин, О. М. Герцик, М. О. Ковбуз. – Львів: Вид-во ЛНУ ім. Івана Франка, 2019. – 242 с.
356. Кінетика кристалізаці аморфних сплавів Al-Ni-РЗМ / Л. М. Бойчишин, М. О. Ковбуз, О. М. Герцик, Т. Г. Переверзєва, Т. М. Міка // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2018. – Т. 16, № 1. – С. 71–82.
357. Temperatures changes of structure in $Al_{87}Ni_8Y_5$ amorphous alloy / S. Mudry, L. Bednarska, Yu. Kulyk, M. Kovbuz, O. Herstyk // Archives of Materials Science. – 2004. – Vol. 25, Is. 4. – P. 373–379.
358. Вплив відпалювання на структурні зміни аморфного сплаву на основі алюмінію / Ю. Вербовицький, Т. Міка, Л. Беднарська, Б. Котур // Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім. - 2005. - Вип. 46. - С. 105–108.
359. Mudry S. I. Nanocrystallization of amorphous alloys $Al_{87}Ni_8Dy_5$ indused by head treatment / S. I. Mudry, Yu. O. Kulyk, L. M. Boichyshyn // Mater. Today: Proc. – 2022. - Vol. 62. – P. 5800–5804.
360. Influence of the crystallization on the corrosion of the amorphous alloys

$Al_{87}Ni_8Y_5$ / L. M. Bednarska, S. I. Mudry, Yu. O. Kulyk [et al.] // Proceedings of the 3rd International Conference “Physics of Disordered Systems”. Gdansk-Sobieszewo, Poland. 2005. – P. 69.

361. Influence of Dy and Fe doping on crystallization and short-range ordering of AlNiY amorphous alloy / T. Mika, M. Karolus, G. Hanezcok, L. Bednarska [et al.] // XIV Liquid and Amorphous Metals Conference. Rome, 11–16 July, 2010. – P. 149.
362. Influence of Y(Gd) and Ni(Fe) on the principal structural characteristics of $Al_{87}Y_{5-x}Gd_xNi_{8-y}Fe$ (x = 0–5; y = 0–4) amorphous metallic alloys / T. Mika, S. Mudryi, B. Kotur, V. Nosenko // Mat. Sci. – 2008. – Vol. 44, Is. 4. – P. 550–555.
363. Maurya R. S. Effect of Rare Earth and Transition Metal Elements on the Glass Forming Ability of Mechanical Alloyed Al–TM–RE Based Amorphous Alloys / R. S. Maurya, T. Laha // J. Mater. Sci. Techn. – 2015. – Vol. 31, Is. 11. – P. 1118–1124.
364. Mudry S. Growth kinetics and structure of nanocrystals in $Al_{87}Ni_8Y_5$ amorphous alloy / S. Mudry, Yu. Kulyk // J. Phys. : Conf. Ser. – 2008. – Vol. 98. – P. 052006.
365. The atomic packing structure of Al-(TM)-Y metallic glasses / X. Z. Xiong, J. J. Yi, L. T. Kong [et al.] // Intermetallics. – 2019. – Vol. 111. – P. 106505.
366. Nanocrystallization of Al-based glasses via nucleation and growth under “soft” impingement” conditions / V. I. Tkatch, V. V. Maslov, S. G. Rassolov [et al.] // Phys. Status Solidi. – 2010. – Vol. 7, Is. 5. – P. 1340–1343.
367. Microstructure, phase transformations and properties’ evaluation of Al-Si-Ni metastable alloys / Alexandra Nitoi, Tibor Bedo, Bela Varga, Mihai Alin Pop, Daniel Munteanu // Mater. Today: Proc. – 2019. – Vol. 19. – P. 1091–1098.
368. Medium-range order and crystallization in amorphous Al–Ni–Pr alloys / Jiankun Zhou, Xiufang Bian, Weimin Wang [et al.] // Mat. Lett. – 2004. – Vol. 58. – P. 2559–2563.
369. Abrosimova G. E. Two-phase amorphous alloys of Al-Ni-Y system / G. E.

Abrosimova, A. S. Aronin // J. Surf. Invest.–X-Ray+. – 2015. – Vol. 9. – P. 134–138.

370. Specific Features of the Transition of Amorphous $Al_{87}REM_5Ni_8$(Fe) Alloys Into the Crystalline State Under the Influence of Temperature / L. M. Boichyshyn, Kh. I. Khrushchyk, M. O. Kovbuz, O. M. Hertsyk, T. H. Hula // Mat. Sci. – 2019. – Vol. 55, Is. 1. – P. 17–26.
371. Khrushchyk Kh. I. Kinetic parameters of nanostructures of the Al-based amorphous alloys / Kh. I. Khrushchyk, T. H. Hula, L. M. Boichyshyn // 7th International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” NANO–2019: Abstract Book. Lviv, Ukraine, August 27–30, 2019. – Kiev: LLC “Computer-publishing, information center”, 2019. – P. 484.
372. Фізичні основи надійності: Конспект лекцій [Електронний ресурс] : навч. посіб. для здобувачів ступеня магістра за освітньою програмою «Мікро- та наноелектроніка» / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад. : Ю. В. Діденко, Д. Д. Татарчук, О. В. Бакунцев. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 176 с.
373. Evaluation of the Volume Fraction of the Crystalline Phase in Amorphous Alloys / S. I. Mudryi, A. V. Korolyshyn, B. Y. Kotur, L. M. Bednars’ka, O. M. Hertsyk, M. O. Kovbuz // Mat. Sci. - 2005. – Vol. 41, Is. 3. - P. 427–431.
374. Influence of Gd and Fe on crystallization of $Al_{87}Y_5Ni_8$ amorphous alloy / T. Mika, M. Karolus, G. Haneczok, L. Bednarska, E. Lagiewka, B. Kotur // J. Non-Cryst. Solids. – 2008. – Vol. 354, No. 27. – P. 3099–3106.
375. Influence of Gd and Dy on thermal stability of the Al-based amorphous alloys / T. Mika, M. Karolus, L. Bednarska, E. Lagiewka, B. Kotur // XV-th International Seminar in Physics and Chemistry of Solids “ISPCS’09”: 7–10 June 2009. – Shklarska poreba: Jan Dlugosh University, 2009. – P. 47.
376. Спосіб одержання тернарних сполук кристалічної ромбічної структури типу $Gd_3Ni_5Al_{19}$ з аморфних сплавів Al-ПМ-РЗМ / Бойчишин Л. М. , Ковбуз М. О. , Міка Т. М. , Герцик О. М. , Котур Б. Я. // Патент України на корисну модель № 63819. Заявник – ЛНУ ім. І. Франка. Опубл. 25.10.2011.

Бюл. №20.

377. Gladyshevskii R. E. Structure of monoclinic $Y_4Ni_6Al_{23}$ / R. E. Gladyshevskii, E. Parthé // Acta Crystallogr. C. – 1992. – Vol. 48. – P. 232–236.
378. Structure of RNi_3Al_9 (R=Y, Gd, Dy, Er) with either ordered or partly disordered arrangement of Al–atoms triangles and Rare–Earth–Metal atoms / R. E. Gladyshevskii, K. Cenzual, H. D. Flack, E. Parthé // Acta Crystallogr. B. – 1993. – Vol. 49. – P. 468–474.
379. Phase stability and microstructure in devitrified Al–rich Al–Y–Ni alloys / A. L. Vasiliev, M. Aindow, M. J. Blackburn, T. J. Watson // Intermetallics. – 2004. – Vol. 12. – P. 349–362.
380. Рихаль Р. М. Кристаллические структуры соединений $YNiAl_2$ и $YNiAl_4$ / Р. М. Рихаль, О. С. Заречнюк, Я. П. Ярмолюк // Кристаллография. – 1972. – Т. 17, № 3. – С. 521–523.
381. Рихаль Р. М. Рентгеноструктурне дослідження потрійних систем тербій, диспрозій – нікель – алюміній в областях 0-33,3 ат. % рідкісноземельного металу / Р. М. Рихаль, О. С. Заречнюк, В. М. Мандзик // Доп. АН УРСР. Сер А. – 1980. - № 12. - С. 77–79.
382. Raggio R. The Al–rich region in the Y–Ni–Al system: microstructures and phase equilibria / R. Raggio, G. Borzone, R. Ferro // Intermetallics. – 2000. – Vol. 8. – P. 247–257.
383. Абросимова Г. Е. Об определении доли кристаллической фазы в аморфно-кристаллических сплавах / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, Н. Н. Холстинина // Физика тв. тела. – 2010. – Т. 52, Вип. 3. – С. 417-423.
384. Crystallization of $Al_{87}Y_5Ni_8$ amorphous alloys doped with Dy and Fe / T. Mika, M. Karolus, L. Boichyshyn, G. Haneczok, B. Kotur, V. Nosenko // Chem. Met. Alloys - 2012. – Vol. 5 – P. 50–58.
385. Фізико-хімічні особливості аморфних сплавів Al87Dy5(Ni/Fe)8 / Л. М. Бойчишин, М. О. Ковбуз, О. М. Герцик, Котур Б. Я. , Носенко В. К. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2013. – Т. 11, № 2. – С. 313–321.

386. Properties of amorphous alloys of Al-REM-Ni and Al-REM-Ni-Fe systems with nanocrystalline structure / Boichyshyn L. M. , Hertsyk O. M. , Kovbuz M. O. , Pereverzeva T. H. , Kotur B. Ya. / Mat. Sci. - 2013. – Vol. 48, Is. 4. – P. 555–559.

387. Електричні властивості аморфних металевих сплавів на основі $Al_{87}Y_5Ni_8$, легованих Gd (Dy) та/або Fe при термічній обробці / Тарас Міка, Лідія Бойчишин, Богдан Котур, Гжегож Ханечок // Збірник наукових праць: Тринадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2011». Львів, 28 травня – 1 червня 2011 року – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2011. – С. Н49.

388. Понеділок Г. В. Особливості температурних залежностей магнітних властивостей аморфного сплаву на основі кобальту / Понеділок Г. В., Борисюк А. К. // Наук.-практ. міжнар. наук. конф. “Іван Фещенко-Чопівський: вчений і патріот”. Львів, 2009. – Львів, 2009. – С. 38–42.

389. Excellent soft magnetic properties in Co-based amorphous alloys after heat treatment at temperatures near the crystallization onset / M. G. Nematov, V. Kolesnikova, S. A. Evstigneeva [et al.] // J. Alloy. Compd. – 2022. - Vol. 890. – P. 161740.

390. Effect of Gd and Fe doping on magnetic properties of $Al_{87}Y_5Ni_8$ amorphous alloy / Chrobak A. , Kotur B. , Mika T. , Haneczok G. // J. Magn. Magn. Mater. – 2009. – Vol. 321, Is. 18. – P. 2767–2771.

391. Magnetic and thermal properties of amorphous Al-Gd-TM (TM=Fe, Cu) alloys / R. A. Dunlap, V. Srinivas, G. Beydaghyan, M. E. McHenry // J. Mater. Sci. – 1993. – Vol. 28. – P. 2893–2897.

392. Structural effects on the superconducting and magnetic behavior of aluminum-rich metallic glasses / J. L. Wagner, K. M. Wong, F. S. Pierce, S. J. Poon // Phys. Rev. B. – 1989. – Vol. 39. – P. 5500–5503.

393. Гороновский И. Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. - К. : Наукова думка, 1987. – 833 с.

394. Influence of structurization of amorphous metallic alloys $Al_{87}Y_{5-x}Gd_xNi_{8-y}$ (x =

0, 1, 5; y = 0, 4) on their mechanical properties / Boichyshyn L. , Kovbuz M. , Hertsyk O. , Nosenko V. , Kotur B. // Physics of the Solid State. – 2013. – Vol. 55, Is. 2. – P. 243–246.

395. Спосіб одержання нанокристалічних матеріалів на основі Al з підвищеною мікротвердістю / Бойчишин Л. М. , Герцик О. М. , Ковбуз М. О. , Котур Б. Я. // Патент України на корисну модель № 72336. Заявник – ЛНУ ім. І. Франка. Опубл. 10. 08. 2012. Бюл. №15.
396. Бойчишин Л. Дизайн структури в умовах термічної модифікації аморфних сплавів системи Al-Ni-RE / Л. Бойчишин // Зб. наук. праць: XVIII наук. гонф. «Львівські хімічні читання – 2021». Львів, 31 травня – 2 червня 2021. – Львів, 2021. – С. У30.
397. Schuh C. A. Mechanical behavior of amorphous alloys / Christopher A. Schuh, Todd C. Hufnagel, Upadrasta Ramamurty // Acta Materialia. – 2007. – Vol. 55. – P. 4067–4109.
398. Aluminum based amorphous alloys with tensile strength above 980 MPa (100 kg/mm^2) / Inoue A. , Ohtera K., Tsai A. P., Masumoto T. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1988. – Vol. 27, Is. 4. – P. 479–482.
399. Influence of iron additives on the corrosion resistance of $Al_{87}Gd_5Ni_8$ amorphous metal alloy / L. Boichyshyn, Yu. Kubishtal', A. Budn'ok, M. Kovbuz / Mat. Sci. – 2011. –Vol. 46, No. 5. – P. 599–606.
400. Influence of Gd, Dy and Fe doping on electrochemical properties of $Al_{87}Y_5Ni_8$ amorphous metallic alloy / L. Bednarska, J. Kubisztal, A. Budniok, M. Kovbuz, O. Hertsyk, B. Kotur // J. Phys. : Conf. Ser. – 2011. – Vol. 289. – P. 012019.
401. Електрохемічна корозія аморфних стопів $Al_{87}(Y, Dy)_5Ni_8$ / Л. М. Бойчишин, М. О. Ковбуз, О. М. Герцик, Котур Б. Я. , Носенко В. К. // Металлофиз. новейш. технол. – 2012. – Т. 34, № 11. – С. 1585–1593.
402. Вплив ітрію на корозійну стійкість аморфного металевого сплаву Al-Gd-Ni // Герцик О. , Ковбуз М. , Бойчишин Л. , Переверзєва Т. , Котур Б. // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2011. – Вип. 52. – С. 311–316.
403. Бойчишин Л. Електрохімічна імпедансна спектроскопія у дослідженнях

міжфазової межі АМС/корозійне середовище / ЛідіяБойчишин // VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», присвячені 100-річчю Національної академії наук України (Львів, 4–7 червня 2018 р.): Збірник наукових праць : В 2-х частинах : Ч. 2 / А. О. Омельчук, Р. Є. Гладишевський, О. В. Решетняк (ред.). – Львів: Дослідно-видавничий центр Наукового товариства ім. Шевченка, 2018. – С. 185–187.

404. Хрущик Х. Корозійна тривкість аморфних сплавів системи Al-Ni-RE в 0,3% розчині натрій хлориду / Х. Хрущик, М. Лопачак, Л. Бойчишин // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2019 – Вип. 60, Ч. 2. – С. 441–448.
405. Electrodes Based on Amorphous Metallic Aluminum Alloys in the Reactions of Hydrogen Release / L. M. Boichyshyn, O. M. Hertsyk, M. O. Kovbuz, B. Ya. Kotur, V. K. Nosenko // Mat. Sci. – 2016. – Vol. 51, Is. 4. – P. 548–554.
406. Електрохімічні ефекти аморфного сплаву $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{8,0}$, викликані нанокристалізацією / Лідія Беднарська, Мирослава Ковбуз, Оксана Герцик [та ін.] // Фіз. -хім. мех. мат. – 2010. – Спец. вип. № 8. – С. 163–167.
407. Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях / за ред. В. В. Скорохода, Ю. М. Солоніна. – К. : «КІМ», 2015. – 294 с.
408. Вплив ітрію та диспрозію на корозійну тривкість аморфних алюмінієвих сплавів / Л. Бойчишин, М. Ковбуз, Б. Котур, М. Осміловська-Крамар // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2015. – Вип. 56, Ч. 2. – С. 408–413.
409. Елекрохімічні властивості аморфних сплавів системи Al-(Gd, Y)-Ni в лужному середовищі / Х. Хрущик, С. Івашко, М. Лопачак, Л. Бойчишин // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2020. – Вип. 61, Ч. 2. – С. 453–460.
410. Precipitation and Hydrolysis of Metallic Ions. III. Studies on the Solubility of Yttrium and Some Rare Earth Hydroxides / Z. Orhanovic, B. Pokric, H. Furedi, M. Branica// Croat. Chim. Acta. – 1966. – Vol. 38. - P. 269–276.
411. Glass-forming ability, thermal stability, mechanical and electrochemical behavior of Al-Ce-TM (TM = Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu) amorphous alloys

/ Zhang J., Shi P., Chang A. [et al.] // J. Non-Cryst. Sol. - 2019. – Vol. X, Is.1. – P. 100005-100018.

412. Патент на корисну модель № 101084 Україна, Герцик О. М. (UA), Бойчишин Л. М. (UA), Ковбуз М. О. (UA), Котур Б. Я. (UA), Носенко В. К. (UA) Аморфна металева композиція на основі Al-Ni-РЗМ для каталітичного виділення водню / заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка. Заявка № u201502075 від 10. 03. 2015 р. ; опубл. 25. 08. 2015, Бюл. №16. -6 с.
413. Atomic arrangement in a $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ amorphous alloy at different temperatures / S. I. Mudry, B. Ya. Kotur, L. M. Bednarska, Yu. O. Kulyk // J. Alloy. Compund. – 2004. – Vol. 383, Iss. 1–2. – P. 334–337.
414. Danyliak M.-O. Thermal Stability of $Fe_{82}Nb_2B_{14}REM_2$ Amorphous Alloys / M.-O. Danyliak, L. M. Boichyshyn // Mat. Sci. – 2020 – Vol. 55, Is. 6. – P. 921–929.
415. Кінетичні особливості нанокристалізації аморфних сплавів $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ легованих рідкісноземельними металами / Л. М. Бойчишин, М.-О. М. Даниляк, Б. Я. Котур, Т. М. Міка // Фіз. хім. тв. тіла. – 2017. – Т. 18, № 1. – С. 122–128.
416. Influence of rare earth elements on crystallization of $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, and Dy) amorphous alloys // A. Chrobak, V. Nosenko, G. Haneczok, L. Boichyshyn, M. Karolus, B. Kotur // J. Non-Cryst. Sol. – 2011. –Vol. 357, Is 1. – P. 4–9.
417. Ab initio simulations of the atomic and electronic environment around B in Fe–Nb–B metallic glasses / C. C. Yuan, C. Deng, H. P. Zhang, M. Z. Li, B. L. Shen // Intermetallics. – 2019. - Vol. 112 . – P. 106501.
418. Даниляк М.-О. Особливості наногеометрії поверхні аморфних металевих сплавів. Короткий Огляд / Марія-Олена Даниляк, Лідія Бойчишин // Праці НТШ. Хімічні науки. – 2018. - Том LIII. – С. 132–144.
419. Бойчишин Л. Наногеометрія поверхні аморфних сплавів композиційного складу $Fe_{82}Nb_2B_{14}REM_2$ // Л. Бойчишин, М. -О. Даниляк, М. Партика //

Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2017. – Вип. 58, Ч. 2. – С. 507–514.

420. Influence of rare earth elements on crystallization of Fe-Nb-B-RE (RE=Dy, Gd, Tb, Y) amorphous alloys / A. Chrobak, V. Nosenko, G. Haneczok, L. Bednarska (Boichyshyn), M. Karolus, B. Kotur // XVI-th Int. Sem. Phys. Chem. Solids "ISPCS'10": 6-9 June 2010, Lviv, Ukraine. – P. 30.
421. Даниляк О. Магнітні властивості аморфних металевих сплавів FeNbBРЗМ / О. Даниляк, Л. Бойчишин, М. Ковбуз // Праці НТШ. Хімічні науки. – 2017. – Т. XLVIII. – С. 137–146.
422. Effect of rare earth additions on magnetic properties of $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb and Dy) amorphous alloys // A. Chrobak, V. Nosenko, G. Haneczok, L. Boichyshyn, B. Kotur, A. Bajorek, O. Zivotsky, A. Hendrych // Mater. Chem. Phys. - 2011. – Vol. 130, Iss. 1–2. - P. 603–608.
423. Даниляк М.-О. Дослідження механічної стійкості АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ = Y, Gd, Tb, Dy) / М.-О. Даниляк, Л. Бойчишин // Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім. - 2019. - Вип. 60, Ч. 2. - С. 428–433.
424. Даниляк М.-О. М. Корозійна тривкість аморфних стопів $Fe_{82}Nb_2B_{14}REM_2$ (РЗМ = Y, Gd, Tb, Dy) у середовищі NaCl / М.-О. М. Даниляк, Л. М. Бойчишин // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. - 2020. - Т. 42, Вип. 7. - С. 977–987.
425. Corrosion-Electrochemical Properties Of Fe −Nb −B Amorphous Alloys Doped with Dysprosium or Terbium / L. M. Boichyshyn, O. M. Hertsyk, M. O. Kovbuz, B. Ya. Kotur, V. K. Nosenko // Mat. Sci. – 2015. - Vol. 50, Is. 5. – P. 653–658.
426. Бойчишин Л. Кінетика окисно-відновних реакцій на АМС-електродах $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) у лужному середовищі / Л. Бойчишин, М.-О. Даниляк, В. Андрусик // Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім. – 2018. – Вип. 59, Ч. 2. – С. 491–498.
427. Вплив поляризації аморфних металевих електродів на формування поверхневих оксидних шарів з каталітичними властивостями / М. О. Ковбуз, Л. М. Бойчишин, О. М. Герцик [та ін.] // Фіз. -хім. тверд. тіла – 2014. – Т. 15, №2 – С. 401–405.

428. Danyliak M.-O. Hydrogen evolution reaction on the oxidized surfaces of the Fe-based amorphous alloys / M.-O. Danyliak, L. M. Boichyshyn, N. L. Pandiak // Acta Phys. Pol. A. - 2018. - Vol. 113, Is. 4. - P. 1103–1107.
429. Boichyshyn L. Surface structure and catalytic activity of amorphous metallic alloys Fe-Nb-B-RE (RE =Y, Gd, Tb, Dy) in alkaline solution / L. Boichyshyn, M.-O. Danyliak, B. Kotur // Adsorption science and technology. – 2017. – Vol. 35, Is. 7–8. – P. 623–629.
430. Патент на корисну модель № 96878 Україна, Бойчишин Л. М. (UA), Герцик О. М. (UA), Ковбуз М. О. (UA), Котур Б. Я. (UA), Переверзєва Т. Г. (UA). Спосіб підвищення електрокаталітичної активності Fe-Nb-B-РЗМ у процесі виділення водню з лужних розчинів / заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка. Заявка № u201408764 від 04. 08. 2014 р. ; опубл. 25. 02. 2015, Бюл. №4. -6 с.
431. Патент України на винахід № 117979 Україна, МПК C01B 3/50 (2006. 01) C01B 3/54 (2006. 01) C25B 11/04 (2006. 01). Спосіб виділення водню з лужного розчину / Бойчишин Лідія Михайлівна (UA), Герцик Оксана Миронівна (UA), Ковбуз Мирослава Олексіївна (UA), Даниляк Марія-Олена Михайлівна (UA), Переверзєва Тетяна Георгіївна (UA); заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка. – № a201702641; заявл. 21. 03. 2017; опубл. 25. 10. 2018, Бюл. № 20. – 7 с.

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Монографія:

1. **Бойчишин Л. М.** Морфологія, структура та властивості аморфних сплавів легованих РЗМ: монографія / **Л.М. Бойчишин**, О.М. Герцик, М.О. Ковбуз. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2019. – 242 с.

Статті:

2. Temperatures changes of structure in $Al_{87}Ni_8Y_5$ amorphous alloy / Mudry S., **Bednarska L.**, Kulyk Yu, Kovbuz M, Herstyk O. // Archives of Materials Science. – 2004. – Vol. 25, No. 4. – P. 373–379. (*Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження на Х-променевому дифрактометрі, аналіз всіх одержаних результатів разом із співавторами та написання статті).*
3. Mudry, S.I., Atomic arrangement in a $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ amorphous alloy at different temperatures / Mudry, S.I., Kotur, B.Ya., **Bednarska, L.M.,** Kulyk, Yu.O. // J. Alloy. Compund. – 2004. – Vol. 383(1-2). P. 334–337. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до першого квартилю **(Q1)**. *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом Х-променевої дифрактометрії, аналіз всіх одержаних результатів разом із співавторами та написання статті)*.
4. Evaluation of the Volume Fraction of the Crystalline Phase in Amorphous Alloys / Mudryi S. I., Korolyshyn A. V., Kotur B. Y., **Bednars'ka L. M.**, Hertsyk O. M., Kovbuz M. O. // Mat. Sci. - 2005. – Vol. 41, Is. 3. - P. 427–431. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю (**Q3**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, комп'ютерні розрахунки, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті.)*
5. Nanocrystallization and structure of $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ amorphous alloy / **L. Bednarska**, S. Mudry, M. Kovbuz, B. Kotur, O. Hertsyk, G. Haneczok, M.

Karolus // J. Non-Cryst. Sol. – 2008. –Vol. 354, Is. 35–39. – P. 4359–4362. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до першого квартилю (**Q1**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом Х-променевої дифрактометрії, методом миттєвого фіксування ЕРС, аналіз всіх одержаних результатів разом із співавторами та написання статті).*

6. Influence of Gd and Fe on crystallization of $Al_{87}Y_5Ni_8$ amorphous alloy / T. Mika, M. Karolus, G. Haneczok, **L. Bednarska**, E. Łagiewka, B. Kotur // J. Non-Cryst. Sol. - 2008. –Vol. 354, Is. 27. - P. 3099–3106. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до першого квартилю (**Q1**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом Х-променевої дифрактометрії, методом диференціальної скануючої калориметрії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*
7. L. Bednarska, Influence of Gd, Dy and Fe doping on electrochemical properties of $Al_{87}Y_5Ni_8$ amorphous metallic alloy / **L. Bednarska**, J. Kubisztal, A. Budniok, M. Kovbuz, O. Hertsyk, B. Kotur // J. Phys.: Conf. Ser. – 2011. – Vol. 289. – 012019. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до четвертого квартилю (**Q4**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження корозійних властивостей, розрахунок параметрів корозії участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*
8. Influence of iron additives on the corrosion resistance of $Al_{87}Gd_5Ni_8$ amorphous metal alloy / **L. Boichyshyn**, Yu. Kubishtal', A. Budn'ok and M. Kovbuz / Mat. Sci. – 2011. –Vol. 46, No. 5. – P. 599–606. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю (**Q3**). (*Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження корозійних властивостей, розрахунок параметрів корозії участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.

9. Influence of rare earth elements on crystallization of $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, and Dy) amorphous alloys // A. Chrobak, V. Nosenko, G. Haneczok, **L. Boichyshyn**, M. Karolus, B. Kotur // J. Non-Cryst. Sol. – 2011. –Vol. 357, Is. 1. – P. 4–9. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до першого квартилю (**Q1**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом Х-променевої дифрактометрії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
10. Effect of rare earth additions on magnetic properties of $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb and Dy) amorphous alloys // A. Chrobak, V. Nosenko, G. Haneczok, **L. Boichyshyn**, B. Kotur, A. Bajorek, O. Zivotsky, A. Hendrych // Mater. Chem. Phys. - 2011. Vol. 130, Is. 1–2. - P. 603–608. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до першого квартилю (**Q1**). (*Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом Х-променевої дифрактометрії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
11. Properties of amorphous alloys of Al-REM-Ni and Al-REM-Ni-Fe systems with nanocrystalline structure / **Boichyshyn L.M.**, Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Pereverzeva T.H., Kotur B.Ya. / Mat. Sci. - 2013. – Vol. 48, Is. 4. – P. 555–559. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю **(Q3)**. *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження на Х-променевому дифрактометрі, мікротвердості та електроопору, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
12. Corrosion-Electrochemical Properties of Fe −Nb −B Amorphous Alloys Doped with Dysprosium or Terbium / **L.M. Boichyshyn**, O.M. Hertsyk, M.O. Kovbuz, B.Ya. Kotur, V.K. Nosenko // Mat. Sci. – 2015. – Vol. 50, Is. 5. – P. 653–658. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю **(Q3).** *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження електрокаталітичних властивостей*

аморфних сплавів, розрахунок корозійних та кінетичних параметрів, участь в обговоренні одержаних результатів та написання статті).

13. Electrodes Based on Amorphous Metallic Aluminum Alloys in the Reactions of Hydrogen Release / **L.M. Boichyshyn**, O.M. Hertsyk, M.O. Kovbuz, B.Ya. Kotur, V.K. Nosenko // Mat. Sci. – 2016. – Vol. 51, Is. 4. – P. 548–554. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю **(Q3).** *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження електрокаталітичних властивостей аморфних сплавів, розрахунок корозійних та кіне-тичних параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
14. **Boichyshyn L.** Surface structure and catalytic activity of amorphous metallic alloys Fe-Nb-B-RE (RE =Y, Gd, Tb, Dy) in alkaline solution / **L. Boichyshyn**, M.-O. Danyliak, B. Kotur // Adsorption science and technology. – 2017. – Vol. 35, Is. 7–8. – P. 623–629. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю **(Q3).** *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження структур¬них особливостей та каталітичних властивостей аморфних сплавів, розрахунок адсорбційних параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*
15. Danyliak M.-O. Hydrogen evolution reaction on the oxidized surfaces of the Fe-based amorphous alloys / M.-O. Danyliak, **L.M. Boichyshyn**, N.L. Paniak // Acta Phys. Pol. A. - 2018. - Vol. 113, Is. 4. - P. 1103–1107. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю **(Q3)**. *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом скануючої електронної мікроскопії та вольтаперометрії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
16. **L.M. Boichyshyn**, Specific Features of the Transition of Amorphous $Al_{87}REM_5Ni_8$(Fe) Alloys Into the Crystalline State Under the Influence of Temperature / L.M. Boichyshyn, Kh.I. Khrushchyk, M. O. Kovbuz, O. M.

Hertsyk, T. H. Hula // Mat. Sci. – 2019. – Vol. 55, Is. 1. – P. 17–26. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до третього квартилю **(Q3)**. *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом Х-променевої дифрактометрії, методом диференціальної скануючої калориметрії, розрахунок кінетичних параметрів нанокристалізації, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.

17. Danyliak M.-O. Thermal Stability of $Fe_{82}Nb_2B_{14}REM_2$ Amorphous Alloys / M.-O. Danyliak, **L.M. Boichyshyn** // Mat. Sci. – 2020 – Vol. 55, Is. 6. – P. 921–929. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю **(Q3)**. (*Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом диференціальної скануючої калориметрії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*
18. S.I. Mudry, Nanocrystallization of amorphous alloys $Al_{87}Ni_8Dy_5$ indused by head treatment / S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk, **L.M. Boichyshyn** // Mater. Today: Proc. – 2022. - Vol. 62. – P. 5800-5804. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). (*Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, розрахунки розмірів нанокристалів за рультатами Х-променевої дифракції, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
19. Вплив відпалювання на структурні зміни аморфного сплаву на основі алюмінію / Ю. Вербовицький, Т. Міка, **Л. Беднарська**, Б. Котур // Вісник Львів. ун-ту Серія хім. - 2005. - Вип. 46. - С. 105–108. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*
20. Вплив ітрію на корозійну стійкість аморфного металевого сплаву Al-Gd-Ni // Герцик О., Ковбуз М., Бойчишин Л., Переверзєва Т., Котур Б. // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2011. – Вип. 52. – С. 311–316. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження*

вольтамперометрії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).

21. T. Mika, Crystallization of $Al_{87}Y_5Ni_8$ amorphous alloys doped with Dy and Fe / T. Mika, M. Karolus, L. Boichyshyn, G. Haneczok, B. Kotur, V. Nosenko // Chem. Met. Alloys - 2012. – Vol. 5 – P. 50-58. (фахове видання). (*Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом Х-променевої дифракції, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

22. Електрохемічна корозія аморфних стопів $Al_{87}(Y,Dy)_5Ni_8$ / Л.М. Бойчишин, М.О. Ковбуз, О.М. Герцик, Котур Б.Я., Носенко В.К. // Металлофиз. новейшие технол. – 2012. – Т.34, № 11. – С. 1585–1593. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження корозійних властивостей, розрахунок параметрів корозії участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

23. Фізико-хімічні особливості аморфних сплавів $Al_{87}Dy_5(Ni/Fe)_8$ / Л.М. Бойчишин, М.О. Ковбуз, О.М. Герцик, Котур Б.Я., Носенко В.К. // Наносис¬теми, наноматеріали, нанотехнології. – 2013. – Т. 11, № 2. – С. 313–321. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження на Х-променевому дифрактометрі, дослідження фізико-хімічних властивостей, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

24. Influence of structurization of amorphous metallic alloys $Al_{87}Y_{5-x}Gd_xNi_{8-y}$ (x = 0, 1, 5; y = 0, 4) on their mechanical properties / Boichyshyn L., Kovbuz M., Hertsyk O., Nosenko V., Kotur B. // Physics of the Solid State. – 2013. – Vol. 55, № 2. P. 243–246. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження на Х-променевому дифрактометрі, методом диференціальної скануючої калориметрії, вимірювання мікротвердості, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

25. М.О. Ковбуз, Вплив поляризації аморфних металевих електродів на формування поверхневих оксидних шарів з каталітичними властивостями / М.О. Ковбуз, Л.М. Бойчишин, О.М. Герцик, Т.Г. Переверзєва, Р.Я. Серкіз, Б.Я. Котур // Фіз.-хім. тверд. тіла – 2014.– Т.15, №2 – С. 401-405. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, електрохімічний синтез поверхневих оксидних шарів, дослідження поверхні аморфних сплавів методом SEM, EDX, розрахунок параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
26. Вплив ітрію та диспрозію на корозійну тривкість аморфних алюмінієвих сплавів / **Л. Бойчишин**, М. Ковбуз, Б. Котур, М. Осміловська-Крамар// Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2015. – Вип. 56. – Ч. 2. – С. 408–413. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження корозійних властивостей, розрахунок параметрів корозії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
27. The Kinetic Peculiarities of the Nanocrystallization of Amorphous Alloys $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, which are doped by Rare Earth Metals / **L. Boichyshyn**, M.-O. Danyliak, B. Kotur, T. Mika // Phys. Chem. Solid State. – 2017. – V. 18, № 1. – P. 122–128. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом диференціальної скануючої калориметрії, дослідження мікротвердості, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
28. Магнітні властивості аморфних металевих сплавів Fe-Nb-B-РЗМ / Даниляк О. **Бойчишин Л.** Ковбуз М. // Праці НТШ Хімічні науки. – 2017. - Т. XLVIII. - С. 138 – 147. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
29. **Бойчишин Л.** Наногеометрія поверхні аморфних сплавів композиційного складу $Fe_{82}Nb_2B_{14}REM_2$ / Л. Бойчишин, М.-О. Даниляк, М. Партика // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2017. – Вип. 58. – Ч. 2. – С. 507–514. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження*

методом атомно-силової мікроскопії, визначення параметрів поверхні, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).

30. Кінетика кристалізаці аморфних сплавів Al-Ni-РЗМ / **Л.М. Бойчишин**, М.О. Ковбуз, О.М. Герцик, Т.Г. Переверзєва, Т.М. Міка // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2018. – Т. 16, № 1. – С. 71-82. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методами Х-променевої дифрактометрії, диференціальної скануючої калориметрії, розрахунок кінетичних параметрів нанокристалізації, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
31. Марія-Олена Даниляк, **Лідія Бойчишин**, Особливості наногеометрії поверхні аморфних металевих сплавів. Короткий Огляд / Праці НТШ. Хімічні науки. – 2018. - Том LIII. – С. 132-144. (фахове видання). (*Особистий внесок здобувача:* Підготовка зразків, дослідження методом атомно-силової мікроскопії, визна¬чення параметрів поверхні, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).
32. **Бойчишин Л.** Кінетика окисно-відновних реакцій на АМС-електродах $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) у лужному середовищі / Л. Бойчишин, М.–О. Даниляк, В. Андрусик // Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім. - 2018. - Вип. 59, Ч. 2. - С. 491–498. (фахове видання). (*Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методами скануючої електронної мікроскопії та вольтамперометрії, розрахунок електрохімічних параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
33. **Бойчишин Л.** Корозійна тривкість аморфних сплавів системи Al-Ni-RE в 0,3% розчині натрій хлориду/ Х. Хрущик, М. Лопачак, Л. Бойчишин // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2019 – Вип.60, Ч. 2. – С. 441–448. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом вольтамперометрії, розрахунок електрохімічних параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.

34. М.-О. Даниляк, **Л. Бойчишин**, Дослідження механічної стійкості АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ = Y, Gd, Tb, Dy) // Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім. 2019. - Вип. 60. – Ч. 2. - С. 428–433. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом Вікерса, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
35. Даниляк М.-О. М. Корозійна тривкість аморфних стопів $Fe_{82}Nb_2B_{14}РЗМ_2$ (РЗМ = Y, Gd, Tb, Dy) у середовищі NaCl / М.-О. М. Даниляк, **Л. М. Бойчишин** // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2020. – Т. 42, Вип. 7. – С. 977–987. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом вольтамперометрії, розрахунок електрохімічних параметрів, участь в обгово-ренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
36. Елекрохімічні властивості аморфних сплавів системи Al-(Gd,Y)-Ni в лужному середовищі / Х. Хрущик, С. Івашко, М. Лопачак, **Л. Бойчишин** // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2020. – Вип. 61, Ч. 2. – С. 453–460. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом вольтамперометрії, розрахунок електрохімічних параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.
37. Електрохімічні ефекти аморфного сплаву $Al_{87,0}Gd_{5,0}Ni_{8,0}$, викликані нанокристалізацією /Лідія Беднарська, Мирослава Ковбуз, Оксана Герцик [та ін.] // Фіз.-хім. мех. мат. – 2010. – Спец. вип. № 8. – С. 163–167. (*Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методами вольтамперометрії та ЕІС, розрахунок електрохімічних параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті)*.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

38. Bednarska L. Influence of Iron Additives on Semiconduction Properties of Al-based Amorphous Metallic Alloys / **Bednarska L.**, Kovbuz M., Budniok A. [et al.] // Xth Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter: Book of Abstracts. September 27–30, Sulmona-l'Aquila, Italy. - 2009. - P.139.

39. Mika T. Influence of Dy and Fe doping on crystallization and short-range ordering of Al87Y5Ni8 amorphous alloy / T. Mika, M. Karolus, G. Haneczok, L. Bednarska (Boichyshyn), S. Mudry, V. Nosenko, B. Kotur // XIV Liquid and Amorphous Metals Conference: 11–16 July 2010, Rome, Italy. – P. 149.
40. Dependence of corrosion properties of the amorphous metallic systems Al-rem-TM from the heat treatment temperature / **L. Boichyshyn**, J. Kubisztal, T. Mika, M. Kovbuz, [et al.] // XVIIth International seminar on physics and chemistry of solids ISPCS'11' Seminar Program& Book of Abstracts: 12-15 June 2011, Bystre, Poland. - P. 93.
41. Електричні властивості аморфних металевих сплавів на основі $Al_{87}Y_5Ni_8$, легованих Gd (Dy) та/або Fe при термічній обробці / Тарас Міка, **Лідія Бойчишин**, Богдан Котур, Гжегож Ханечок // Збірник наукових праць: Тринадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2011». Львів, 28 травня – 1 червня 2011 року – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2011. – С. Н49.
42. Role of sorption during electrochemical hydrogen evolution on the Al-based amorphous alloys from alkaline solution / **L.M. Boichyshyn**, Kh.I. Khrushchyk// XVI Polish – Ukrainian Symposium «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications», August 28-31, 2018, Lublin, Poland. – P. 10.
43. **Бойчишин Л**. Електрохімічна імпедансна спектроскопія у дослідженнях міжфазової межі АМС/корозійне середовище / Лідія Бойчишин // VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», присвячені 100-річчю Національної академії наук України (Львів, 4–7 червня 2018 р.): Збірник наукових праць : В 2-х частинах : Ч. 2 / А. О. Омельчук, Р. Є. Гладишевський, О. В. Решетняк (ред.). - Львів: Дослідно-видавничий центр Наукового товариства ім. Шевченка, 2018. - С. 185–187
44. Kinetic parameters of nanostructures of the Al-based amorphous alloys / Khrushchyk Kh.I., Hula T.H., **Boichyshyn L.M**. // 7th International research and

practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” NANO–2019: abstract book, Lviv, Ukraine, August 27-30, 2019. – Kiev: LLC “Computer-publishing, information center”, 2019. - P. 484.

45. Бойчишин Л. Дизайн структури в умовах термічної модифікації аморфних сплавів системи Al-Ni-RE / **Л. Бойчишин** // Зб. наук. праць: XVIII наук. гонф. «Львівські хімічні читання – 2021». Львів, 31 травня – 2 червня 2021. – Львів, 2021. – С. У30.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

46. Патент на корисну модель №40157, МПК (2009): C01N 27/00, B82B 1/00 Спосіб виявлення нанокристалізації у аморфних металевих сплавах / Беднарська Лідія Михайлівна (UA), Ковбуз Мирослава Олексіївна (UA), Герцик Оксана Миронівна (UA), Котур Богдан Ярославович (UA); власник: Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u 2008 12818; заявл. 03.11.2008; опубл. 25.03.2009, Бюл. № 6. – 7 с.
47. Патент на корисну модель №63819, МПК (2011.01): C22F 1/00 Спосіб одержання тернарних сполук кристалічної ромбічної структури типу $Gd_3Ni_5Al_{19}$ з аморфних сплавів Al-ПМ-РЗМ / Бойчишин Лідія Михайлівна, Ковбуз Мирослава Олексіївна, Міка Тарас Мирославович, Герцик Оксана Миронівна, Котур Богдан Ярославович; власник: Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u 2011 02622; заявл. 09.03.2011; опубл. 25.10.2011, Бюл. № 20 – 5 с.
48. Патент на корисну модель №72336, МПК (2012.01): C21D 9/00, C21D 1/70 (2006.01) C21D 1/26 (2006.01) Спосіб одержання нанокристалічних матеріалів на основі Al з підвищеною мікротвердістю / Бойчишин Лідія Михайлівна (UA), Герцик Оксана Миронівна (UA), Ковбуз Мирослава Олексіївна (UA), Котур Богдан Ярославович (UA); власник: Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u 2012 02409; заявл. 29.02.2012; опубл. 10.08.2012, Бюл. № 15. – 9 с.
49. Патент на корисну модель № 96878 Україна, Бойчишин Л.М. (UA), Герцик О.М. (UA), Ковбуз М.О. (UA), Котур Б.Я. (UA), Переверзєва Т.Г. (UA)

Спосіб підвищення електрокаталітичної активності Fe-Nb-B-РЗМ у процесі виділення водню з лужних розчинів / заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка. Заявка № u201408764 від 04.08.2014 р.; опубл. 25.02.2015, Бюл. №4. - 6 с.

50. Патент на корисну модель № 101084 Україна, Герцик О.М. (UA), Бойчишин Л.М. (UA), Ковбуз М.О. (UA), Котур Б.Я. (UA), Носенко В.К. (UA) Аморфна металева композиція на основі Al-Ni-РЗМ для каталітичного виділення водню / заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка. Заявка № u201502075 від 10.03.2015 р.; опубл. 25.08.2015, Бюл. №16. - 6 с.
51. Патент України на винахід № 117979 Україна, МПК C01B 3/50 (2006.01) C01B 3/54 (2006.01) C25B 11/04 (2006.01). Спосіб виділення водню з лужного розчину / Бойчишин Лідія Михайлівна (UA), Герцик Оксана Миронівна (UA), Ковбуз Мирослава Олексіївна (UA), Даниляк Марія-Олена Михайлівна (UA), Переверзєва Тетяна Георгіївна (UA); заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка. – № a201702641; заявл. 21.03.2017; опубл. 25.10.2018, Бюл. № 20. – 7 с.