

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

ДАНИЛЯК МАРІЯ–ОЛЕНА МИХАЙЛІВНА



УДК 544.23:544.234: 544.234.2, 544.47:544.344

**Вплив складу та морфології поверхні на фізико-хімічні
властивості аморфних сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$
(RE = Y, Gd, Tb, Dy)**

02.00.04 – фізична хімія

Природничі науки

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Львів – 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, доцент
Бойчишин Лідія Михайлівна,
доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії
хімічного факультету Львівського національного
університету ім. І. Франка МОН України

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, доцент
Роїк Олександр Сергійович,
доцент кафедри фізичної хімії
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка МОН України

кандидат хімічних наук
Киця Андрій Романович,
завідувач відділу хімії окислювальних процесів
Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту
фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.
Литвиненка НАН України (м. Львів)

Захист відбудеться «__» червня 2019 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, ауд. № 2

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського національного університету ім. І. Франка (79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5)

Автореферат розісланий «__» травня 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10



Яремко З.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Аморфний стан твердого тіла звертає на себе увагу через особливості структури та властивостей. Аморфні металеві сплави (АМС) характеризуються відсутністю дальнього впорядкування атомів, однак ближній порядок у таких матеріалах зберігається. Такі особливості АМС зумовлюють відмінності щодо їхніх фізико-хімічних властивостей порівняно з кристалічними аналогами. Зокрема, широко відомий АМС складу $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, який володіє високою магнітною проникністю та низькою коерцетивною силою. З стрічок такого АМС створено головки для звуко-, відео-, комп'ютерного та іншого записуючого обладнання, характеристики яких суттєво кращі порівняно з феритними аналогами. Подібні сплави також знаходять застосування у магнітометрах, сигнальних пристроях, використовуються як сердечники трансформаторів, перетворювачі, дроселі тощо завдяки високій магнітній індукції насичення та низьким магнітним втратам. Висока міцність та в'язкість АМС складу $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, зумовлює його використання для виготовлення дротів, армуючих матеріалів, пружин, ріжучих інструментів тощо.

Унікальні магнітні, електричні та механічні властивості головно зумовлені об'ємними характеристиками АМС. Однак, важливим фактором, якому досі не приділяється достатньо уваги, є анізотропія властивостей приповерхневих шарів, структура яких формується під час синтезу або експлуатації АМС, а товщина становить 2–5 % від товщини стрічки загалом. Тому зміни структури, морфології та елементного складу поверхні внаслідок дії зовнішніх чинників є важливим сучасним напрямком досліджень. Такі дослідження є актуальними задля запобігання деградації об'ємних властивостей з одного боку, та, з іншого, пошуку нових сфер застосування АМС, які володіють розвинутими поверхневими шарами та корозійною стійкістю, зокрема у каталізі.

Серед АМС особливий інтерес викликають сплави на основі корозійно нестійкого заліза, зокрема систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$). За таких обставин дослідження елементного складу та морфології поверхні сплавів, їхнього впливу на фізико-хімічні властивості, а також поведінку в агресивних водних середовищах є особливо актуальним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. У дисертаційній роботі представлені результати досліджень, проведені автором на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у рамках трьох держбюджетних тем, які виконувалися відповідно до пріоритетного, згідно з Законом України «Про пріоритетні напрямки розвитку науки і техніки» (до 2020 року), напряму «Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, 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: «Об'ємні та стрічкові аморфні сплави на основі заліза, леговані d-елементами, як основа нових матеріалів» (номер державної реєстрації 0115U003263, 2015–2016 рр.); «Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями» (номер державної реєстрації 0117U001235, 2017–2019 рр.); «Фізико-хімія формування магнітних кластерів, їхній вплив на властивості аморфних сплавів, легованих перехідними та рідкісноземельними металами» (номер державної реєстрації 0117U001236, 2017–2019 рр.), в яких дисертант приймала безпосередню участь як виконавець.

Мета і завдання дослідження. Метою даної роботи було з'ясувати вплив елементного складу та морфології поверхні зразків аморфних металевих сплавів на основі Fe на їх фізико-хімічні властивості.

Для досягнення поставленої мети передбачалось виконати наступні завдання:

- вивчити вплив легуючих додатків RE на термічну стабільність аморфних сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy);
- визначити кінетичні параметри процесу кристалізації аморфних сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy);

- дослідити морфологію поверхні та визначити елементний склад вихідних та відпалених стрічкових аморфних сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$);
- вивчити вплив легуючих додатків на механічні властивості вихідних та відпалених АМС систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$).
- дослідити вплив легуючих додатків RE на корозійну тривкість у агресивних середовищах NaCl та KOH вихідних та відпалених зразків систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$);
- оцінити електрокаталітичну активність досліджених зразків аморфних сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) у реакціях виділення водню.

Об'єктом дослідження є процеси формування фізико-хімічних властивостей стрічкових аморфних сплавів на основі феруму під дією температурної обробки і легування.

Предметом наукового дослідження є вплив складу, температурної модифікації на морфологію поверхні та фізико-хімічні властивості аморфних сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$).

Методи дослідження: Для досліджень структури АМС використовували X-променеву дифрактометрію; елементний склад і морфологію поверхні оцінювали за допомогою атомно-силової мікроскопії, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійного мікроаналізу; диференціальну скануючу калориметрію застосовували для визначення температур фазових переходів та кінетичних параметрів; механічні характеристики досліджених сплавів визначали, вимірюючи мікротвердість за Вікерсом. Для оцінки поведінки зразків у агресивних середовищах використовували електрохімічні методи: електрохімічну імпедансну спектроскопію, хронопотенціометрію та циклічну вольтамперометрію.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше проведено комплексне дослідження впливу елементного складу та морфології поверхні на фізико-хімічні властивості аморфних сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$).

Вперше вивчено закономірності впливу природи RE на температурну стабільність та кінетику кристалізації досліджених АМС. Показано, що процес

кристалізації $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) відбувається у дві стадії. Вперше виявлено, що для першої стадії характерний двовимірний ріст нанокристалів у аморфній матриці досліджуваних АМС. При цьому встановлено, що заміна 2 ат. % Fe базового АМС на 2 ат. % RE підвищує температуру нанокристалізації легуваних RE АМС на ~ 110 К та збільшує енергію активації нанокристалізації в 2–2,5 рази.

Методом атомно-силової мікроскопії вперше досліджено морфологію поверхні АМС та показано, що внаслідок легування рідкісноземельними металами сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ суттєво збільшується шорсткість його поверхні, що зумовлено її структурними змінами та високотемпературним доокисненням.

Оцінено вплив елементного складу та термообробки на механічні властивості АМС. Вперше виявлено, що RE-легування сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ збільшує мікротвердість досліджених АМС, а відпал за температури нанокристалізації зменшує різницю між механічними властивостями контактної та зовнішньої поверхонь відповідних сплавів.

Показано, що заміна атомів Fe на 2 ат. % RE АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ сприяє підвищенню корозійної тривкості як у вихідному, так і у відпаленому стані.

АМС систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) вперше апробовано як електрокаталізатори реакції виділення водню. За результатами структурних, морфологічних та електрохімічних досліджень встановлено, що такі АМС є електродами тривалої дії. Показано, що внаслідок наноструктурування механізм реакції виділення водню (Фольмера-Гейровського) не змінюється, однак об'єм генерованого газу зростає за рахунок підвищенням питомої площі поверхні після температурної модифікації поверхні АМС-електродів.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані у дисертаційній роботі результати мають важливе значення для розширення виробництва нових виробів з аморфних та нанокристалічних сплавів. Апробація на Науково-виробничій фірмі ТОВ «МЕЛТА», м. Київ та в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України показала, що досліджені наноматеріали можуть бути використані для формування захисних корозійностійких та зносостійких покриттів на знаряддях ґрунтообробної техніки, а також як електроди виділення водню у галузі енергоощадних технологій. Підтвердженням

значимості практичних результатів роботи є також той факт, що авторський пріоритет на них підтверджено патентом України на винахід.

Результати фундаментального та прикладного характеру наведені в дисертаційній роботі впроваджуються в навчальний процес підготовки магістрів на хімічному та фізичному факультетах Львівського національного університету імені Івана Франка, а саме у навчальних курсах «Наноструктуровані системи», «Синтез та фізико-хімічні властивості наноструктурованих систем», «Фізика кластерних і наноструктурних систем», «Фізика неупорядкованих систем», «Фізичне матеріалознавство», «Корозія та антикорозійний захист», «Функціональні матеріали». Окрім того, відомості про кінетику наноструктурування аморфних металевих сплавів та їхні властивості можуть бути цікавими також у інших навчальних закладах України з хімічним, фізичним та матеріалознавчим профілями.

Особистий внесок здобувача полягає у самостійному пошуку, аналізі та систематизації літературних даних за тематикою дисертаційної роботи, а також плануванні та виконанні основної частини експериментальних досліджень, а саме: модифікації поверхні зразків, проведення електрохімічних досліджень (хронопотенціометрія, циклічна вольтамперометрія), розрахунок кінетичних та термодинамічних параметрів за результатами електрохімічних досліджень, вимірювання мікротвердості дисертантом тощо. Дослідження мікроструктур методом X-променевої енергодисперсійної спектроскопії та морфології поверхні зразків методом атомно-силової мікроскопії проведено спільно з інж. Серкізом Р.Я. та інж. 1 категорії Партикою М.В., відповідно (Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень ЛНУ ім. Івана Франка). Результати X-променивих дифракційних досліджень, електрохімічної імпедансної спектроскопії отримано в Інституті матеріалознавства Сілезького університету, Катовіце, Польща спільно з к.х.н., доц. Бойчишин Л.М. та к.х.н., н. сп. Мікою Т.М., відповідно. Дослідження методом диференціальної скануючої калориметрії вихідних аморфних сплавів проведено спільно з к.х.н., н. сп. Мікою Т.М. в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Вибір та обґрунтування тематики наукових досліджень, формулювання мети роботи, постановка завдань, які необхідно було розв'язати для її реалізації,

обговорення вихідних положень та інтерпретація основних експериментальних результатів, формулювання узагальнень та висновків дисертаційної роботи проводилися спільно з науковим керівником к.х.н., доц. Бойчишин Л.М. за участі к.х.н., ст.н.сп. Ковбуз М.О. і к.х.н., доц. Герцик О.М.

Апробація матеріалів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи були представлені на 13 всеукраїнських та міжнародних конференціях: XVIII Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Одеса, 2016); VIII та X Всеукраїнських наукових конференціях студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання» (Харків, 2016, 2018); XV Ukrainian-Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications and 2nd NANOBIO-MAT Conference Nanostructured Biocompatible / Bioactive Materials (Lviv, 2016); XIII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (Lviv, 2016); XVI Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017» (Львів, 2017); V Міжнародна наукова конференція «Оксидні матеріали електронної техніки – отримання, властивості, застосування» (Львів, 2017); V International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (Chernivtsi, 2017); I Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2018); II Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир, 2018); VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу» (Львів, 2018); звітних наукових конференціях викладачів та співробітників Львівського національного університету імені Івана Франка (Львів, 2017, 2018).

Публікації. За тематикою дисертаційної роботи опубліковано 6 статей (3 – у вітчизняних фахових виданнях, 2 статті – у мультидисциплінарних виданнях, які індексуються наукометричними базами Web of Science та Scopus і мають імпаکت-фактор, 1 – у інших наукових вітчизняних виданнях), 1 патент України на винахід і 13 тез доповідей на міжнародних та Всеукраїнських конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із анотації українською та англійською мовами, переліку умовних позначень,

вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел (185 найменувань) та додатку. Основний зміст роботи викладений на 132 сторінках друкованого тексту, містить 38 таблиць та 58 рисунків.

Загальний обсяг дисертації становить 164 сторінки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету дослідження та поставлено завдання, необхідні для її досягнення, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У **першому** розділі проаналізовано літературні відомості про аморфні металеві сплави та розглянуто особливості внутрішньої структури АМС та їхньої морфології поверхні. Проаналізовано термічну стабільність та кінетику кристалізації аморфних матеріалів. Розглянуто фізико-хімічні властивості (корозійна тривкість, електрокаталітичні, магнітні та механічні) АМС, які залежать від їхнього складу та морфології поверхні.

У **другому** розділі описано характеристику об'єктів та методів їх дослідження.

Аморфні сплави $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ та $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ у вигляді стрічок з товщиною 20–25 мкм і шириною 3 мм, отримано в Інституті металофізики НАН України (м. Київ) під керівництвом д. ф.-м. ст.н.с. В.К. Носенка, методом спінінгування розплаву в атмосфері гелію на мідному барабані, що обертався зі швидкістю ~ 30 м/с. Розплав отримували з чистих Fe і B та бінарних сполук REFe_2 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{та Dy}$) і NbFe_2 . Термічну обробку зразків аморфних сплавів проводили в муфельній печі опору типу МП–60 на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

Дифрактометричні дослідження АМС отримано на рентгенівських дифрактометрах X'Pert Philips PW 3040/60 на CuK_α -випромінюванні і лічильником X'Cellerator в Інституті матеріалознавства Сілезького університету (Катовіце, Польща), ДРОН-3.0М (MoK_α -випромінювання) в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Криві диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) вихідних аморфних сплавів отримані в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України на калориметрі NETZSCH DSC 404. Зразки нагрівали до 1050 К із різною сталою швидкістю нагріву (β) 5, 10, 20 і 40 К/хв.

Дослідження поверхні проводили методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) за допомогою скануючого зондового мікроскопа Solver P47-PRO у Львівському національному університеті імені Івана Франка.

Мікрофотографії поверхні стрічок АМС одержали з допомогою електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА-102-02 із різним збільшенням методом скануючої-електронної мікроскопії (СЕМ) у Львівському національному університеті імені Івана Франка.

Визначення мікротвердості виконували з допомогою приладу ПМТ-3 у Львівському національному університеті імені Івана Франка.

Електрохімічні характеристики АМС досліджено методами хронопотенціометрії у 1 М розчині КОН та циклічної вольтамперометрії у 0,05 М розчині NaCl та у 1 М розчині КОН використовуючи потенціостат Potentiostat type EP 20 A на кафедрі фізичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

Дослідження методом електрохімічної імпедансної спектроскопії проводили з використанням приладу Autolab®/PGSTAT-20 з частотним аналізатором та диференціальним електрометричним підсилювачем Eco Chemie B.V. the Netherlands з подальшою обробкою відповідними комп'ютерними програмами Autolab 4.9 в Інституті матеріалознавства Сілезького університету (Катовіце, Польща).

У **третьому** розділі описано структурний стан, термічну стабільність та кінетику кристалізації АМС, наведено результати досліджень поверхні АМС методом атомно-силової мікроскопії та скануючої-електронної мікроскопії, описано корозійну тривкість сплавів у різних агресивних середовищах, механічні та електрокаталітичні властивості досліджених матеріалів.

Структурний стан вихідних аморфних сплавів $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$). Для підтвердження аморфності досліджених сплавів використано рентгенографічний метод. Характеристику найближчого оточення атомів у

вихідних АМС отримано аналізом структурного фактора (СФ) та функції радіального розподілу атомної густини (ФРРА) (табл. 1).

Таблиця 1. Структурні параметри АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$: S_l , $i(S_l)$ та ΔS_l – положення, висота та півширина першого максимуму СФ, відповідно; L_l – розмір областей когерентного розсіювання; r_l – положення першого максимуму на ФРРА; R_l – радіус першої координаційної сфери визначений з ФРРА; $Z_{\text{сум}}$ і $Z_{\text{мін}}$ – площі під першим максимумом ФРРА (характеристики КЧ відповідно при симетричному його виділенні та по мінімуму)

АМС	$S_l, \text{Å}^{-1}$	$i(S_l), \text{од.}$	$\Delta S_l, \text{Å}^{-1}$	$L_l, \text{Å}^{-1}$	$r_l, \text{Å}$	$Z_{\text{сум}}, \text{од.}$	$Z_{\text{мін}}, \text{од.}$	$R_l, \text{Å}$
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	3,10	3,59	0,44	0,69	2,55	8,60	11,80	3,36
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	3,10	3,10	0,46	0,71	2,57	7,90	10,80	3,36
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	3,10	3,16	0,52	0,75	2,59	8,50	11,40	3,39

Вплив легуючих додатків на термічну стабільність та кінетику кристалізації АМС. Вплив легуючих компонентів на термічну стабільність АМС досліджували методом ДСК (рис. 1). Два піки, які простежуються на термограмах, відповідають двом стадіям процесу кристалізації сплавів.

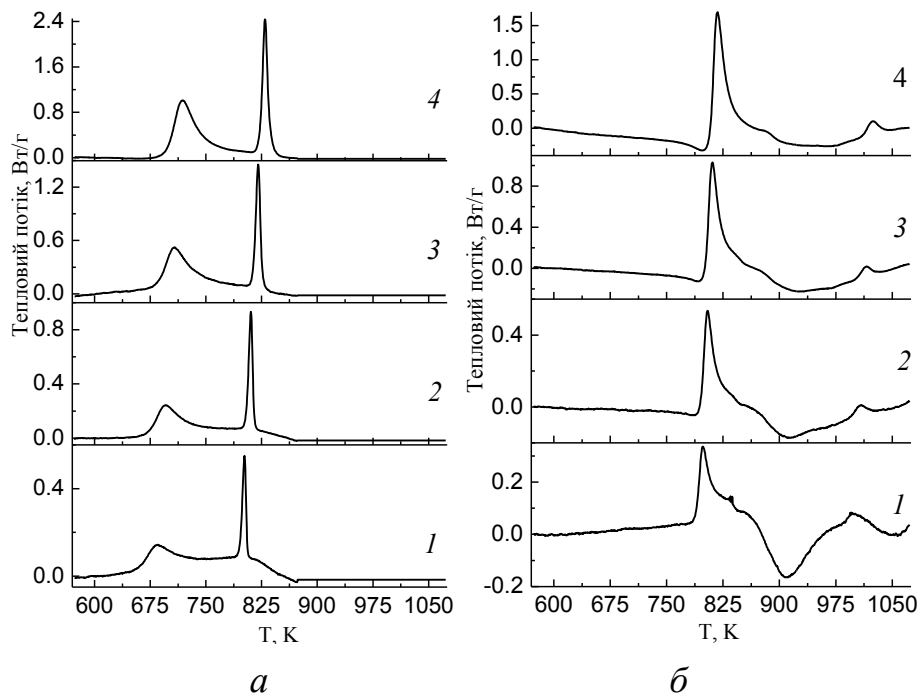


Рис. 1. ДСК-криві сплавів Fe-Nb-B-RE: *a* - $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, *б* - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, при швидкостях нагріву: 1 – 5 К/хв; 2 – 10 К/хв; 3 – 20 К/хв; 4 – 40 К/хв

Максимуми на ДСК-кривих характеризуються трьома температурами: T_1 – зародження нанокристалічної (кристалічної) фази, T_2 – ріст частинок нанокристалічної (кристалічної) фази та T_3 – сталої швидкості утворення нанокристалів (кристалів). Кристалізація АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ відбувається у інтервалі температур від ~ 661 до ~ 836 К. Із рис. 1 видно, що температури кристалізації T_1 , T_2 і T_3 помітно підвищуються унаслідок легування RE сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$. За результатами ДСК, обчислено величини енергії активації процесів кожного з етапів кристалізації АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$. Заміна 2 ат. % заліза на RE у базовому сплаві $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ призводить до збільшення енергії активації в 2-2,5 рази.

Морфологія поверхні АМС систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) методом АСМ та СЕМ. Методом АСМ показано, що поверхні вихідних зразків сплавів мають розвинутий рельєф, який вкритий зернами різної форми та висоти. На основі даних отриманих методом АСМ визначені основні параметри шорсткості: середнє значення шорсткості R_a , середньоквадратичне значення шорсткості R_q , параметр асиметрії R_{sk} , коефіцієнт надлишку R_{ka} та максимальну різницю між підвищеннями та заглибленнями по десяти точках R_z контактної та зовнішньої поверхонь АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (табл. 2).

Таблиця 2. Параметри шорсткості контактної (κ) та зовнішньої (ε) поверхонь вихідних сплавів $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$

Склад сплаву	Поверхня	R_a , нм	R_q , нм	R_{sk}	R_{ka}	R_z , нм
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	κ	1,67	2,12	-0,71	0,92	8,07
	ε	0,48	0,63	-0,98	2,37	4,25
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	κ	2,61	3,43	-0,46	1,55	17,74
	ε	0,43	0,53	-0,37	0,07	2,15
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	κ	5,11	7,36	-0,42	3,00	37,30
	ε	1,21	1,63	-0,30	3,03	11,00
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	κ	2,58	4,03	-1,74	12,13	32,03
	ε	0,32	0,47	-1,95	7,62	2,37
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	κ	1,98	2,42	-0,36	0,32	47,30
	ε	0,32	0,45	-0,65	7,73	3,97

Зміна морфології поверхні сплавів внаслідок відпалу сплавів $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ протягом 1 год при температурі 696 К та $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ при температурі 798 К зумовлена процесами нанокристалізації та високотемпературним окисненням поверхні. Збільшення параметрів шорсткості відбувається за рахунок легування та відпалу за різних умов. За результатами СЕМ та енергодисперсійного мікроаналізу простежується різниця морфології поверхні та композиційного складу обох поверхонь аморфних сплавів, що зумовлено технологією синтезу стрічок АМС (рис. 2).

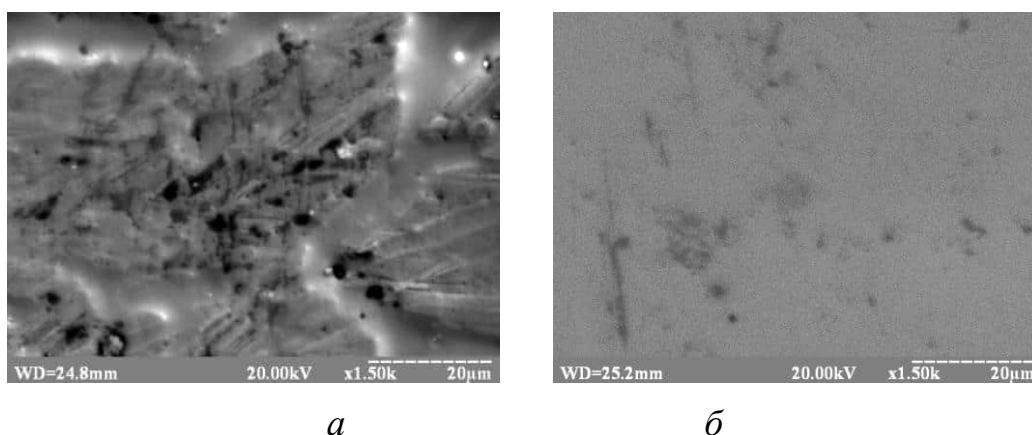


Рис. 2. Мікрофотографії контактної (а) та зовнішньої (б) поверхонь вихідного зразка АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ зі збільшенням $\times 1500$

Вплив елементного складу та термообробки на мікротвердість АМС на основі Fe. Мікротвердість визначали за Вікерсом контактної та зовнішньої поверхонь вихідних та відпалених АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$. Зокрема, мікротвердість зовнішньої поверхні вихідних АМС є помітно більшою. Ця різниця зумовлена технологічним процесом виробництва аморфних стрічок. Легування RE сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ збільшує мікротвердість обох поверхонь стрічки. Найбільшою мікротвердістю серед легованих вихідних сплавів володіє сплав $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$.

Корозійна тривкість АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) у 0,05 М розчині NaCl. Легування АМС-електродів 2 ат. % RE спричиняє збільшення корозійної тривкості. Сплави леговані Gd і Tb є корозійнотривкішими серед вихідних АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ у 0,05 М водному розчині NaCl, що узгоджується з результатами циклічної вольтамперометрії і електрохімічної імпедансної спектроскопії (табл. 3).

Таблиця 3. Імпедансні характеристики АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ у водному розчині 0,05 М NaCl

АМС	R_s , Ом	R_{ct} , Ом	C_{dl} , $\Phi \cdot \text{cm}^{-2}$	n	R_f
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	45,3	649	$4,24 \cdot 10^{-4}$	0,7443	21,2
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	49,0	793	$2,78 \cdot 10^{-4}$	0,7909	13,9
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	48,4	1466	$7,37 \cdot 10^{-3}$	0,7688	36,4
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	54,9	972	$3,21 \cdot 10^{-1}$	0,7159	45,8
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	30,6	625	$4,61 \cdot 10^{-4}$	0,7678	23,1

Корозійна тривкість АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) у лужному середовищі. Заміна атомів Fe на 2 ат. % RE АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ сприяє підвищенню корозійної тривкості, як і у вихідному, так і у відпаленому станах. Електрохімічні реакції у 1 М водному розчині КОН проводили за різних температур: 288, 293 та 298 К. Аморфний сплав легований 2 ат. % Tb проявляє найвищу корозійну тривкість незалежно від зміни температури 1 М розчину КОН. Із аналізу електрохімічних параметрів АМС, отриманих вольтамперометрично, видно, що відпал сприяє підвищенню корозійної тривкості. Збільшення температури 1 М розчину КОН, практично, у всіх досліджених АМС активує процеси корозії на межі АМС-електрод/електроліт. Однак, під час тривалого контакту з середовищем КОН в умовах циклічного сканування потенціалу поверхні тривкість досліджуваних аморфних сплавів підвищується.

Електрокаталітичні властивості аморфних сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) у лужному середовищі. Із даних отриманих методом циклічної вольтамперометрії у 1 М розчині КОН вихідних та відпалених АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ за різних температур (288, 293 та 298 К) розраховано коефіцієнти a і b з рівняння Тафеля катодного виділення водню. Унаслідок 5-кратного сканування потенціалу значення коефіцієнтів Тафеля помітно не змінюються, що вказує на електрокаталітичну стабільність досліджених АМС. Оскільки АМС леговані RE є корозійнотривкими матеріалами у лужному середовищі, а величина їх струмів обміну коливається у межах $10^{-6} - 10^{-5}$ мА/см², можна зробити висновок, що такі сплави є електродами тривалої дії. Аморфні сплави $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ апробовані як

електроди реакції виділення водню у 1 М розчині КОН при потенціостатичному режимі протягом 1 год. Об'єм виділеного водню на поверхні вихідного сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ становить $0,15 \text{ мл/см}^2$, а на відпалених легованих сплавах від 5,42 до $30,68 \text{ мл/см}^2$.

Отже, термічна обробка та заміна RE на 2 ат. % Fe сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ підсилює їх електрокаталітичну активність у реакціях виділення водню завдяки підвищенню шорсткості поверхні сплавів.

ВИСНОВКИ

З метою з'ясування впливу елементного складу та морфології поверхні зразків аморфних сплавів легованих рідкісноземельними металами на фізико-хімічні властивості та розширення сфер використання досліджено АМС систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy), які синтезовані методом спінінгування розплаву в Інституті металофізики НАН України.

- Показано, що процес кристалізації $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) відбувається у дві стадії. Першій стадії характерне утворення нанокристалів, яке проходить при $\sim 696 \text{ К}$ ($\beta = 10 \text{ К/хв}$) у випадку аморфного сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$. Заміна 2 ат. % Fe базового АМС на 2 ат. % RE підвищує температуру нанокристалізації легованих RE АМС на $\sim 110 \text{ К}$. Термічна стійкість аморфних сплавів на основі Fe зростає в ряду $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14} < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2 < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2 \approx \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2 < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$.
- Заміна основного компонента Fe на 2 ат. % RE приводить до росту значень енергії активації нанокристалізації від $\sim 232 \text{ кДж/моль}$ у випадку сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ до $\sim 560 \text{ кДж/моль}$ у випадку легованих сплавів, що зумовлено утворенням дифузійних шарів атомів RE-Fe, RE-RE, та підтверджено за параметрами функцій радіального розподілу. Отже, заміна 2 ат. % заліза на RE у базовому сплаві $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ призводить до збільшення енергії активації в 2-2,5 рази.
- Легування RE приводить до збільшення температурної стабільності, на що вказує константа швидкості кристалізації (K), яка становить $\sim 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ у випадку $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ та $\sim 1,10 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ у випадку $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$.

- Легуючі рідкісноземельні метали у сплаві $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ сприяють збільшенню шорсткості поверхні. Шорсткість контактної та зовнішньої поверхонь аморфних сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) відрізняється. Шорсткість контактної поверхні зростає в ряду $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14} < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2 < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2 < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2 < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, а шорсткість зовнішньої поверхні збільшується в наступному ряду $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2 \approx \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2 < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2 < \text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14} < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$. Температурна модифікація приводить до зміни параметрів поверхні (R_a , R_q , R_{sk}), що зумовлено структурними змінами та високотемпературним доокисненням поверхні.
- Легування RE сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ збільшує мікротвердість обох поверхонь стрічки. Найбільшим значенням H_v серед вихідних сплавів володіє АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$. Різниця між механічними властивостями контактної та зовнішньої поверхонь відповідних сплавів зменшується унаслідок відпалу за температури нанокристалізації.
- Корозійну тривкість у розчинах NaCl та КОН визначають склад АМС та морфологія поверхні. У випадку АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, характерне утворення окисно-гідроксидних шарів з розвинутою поверхнею, а електрохімічні окисно-відновні процеси відбуваються на межі пасивуючий шар/розчин. Опір переносу заряду через межу пасивуючий шар/розчин найвищий АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, і становить 1466 Ом у 0,05 М водному розчині NaCl.
- Вперше АМС систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) апробовано як електрокаталізатори у реакціях виділення водню. Такі АМС є електродами тривалої дії, що встановлено за результатами структурних, морфологічних та електрохімічних досліджень. Унаслідок наноструктурування механізм Фольмера-Гейровського реакцій еволюції водню не змінюється, а об'єм виділеного молекулярного водню зростає з підвищенням питомої площі АМС-електродів. Зокрема об'єм виділеного водню з 1 М водного розчину КОН на поверхні відпалених АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ протягом 1 год збільшується в ряду $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2 < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2 < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2 < \text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14} < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$.

ПУБЛІКАЦІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. 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, **М.–О. Даниляк**, В. Kotur // Adsorpt. Sci. Technol. – 2017. – Vol. 35(7-8). – P. 623–629. (*Особистий внесок дисертанта*: виконання електрохімічних досліджень, участь в обговоренні експериментальних результатів та написанні статті).
2. Бойчишин Л. Наноггеометрія поверхні аморфних сплавів композиційного складу $Fe_{82}Nb_2V_{14}REM_2$ (REM = Y, Gd, Tb, Dy) / Л. Бойчишин, **М.–О. Даниляк**, М. Партика // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2017. – Вип. 58. Ч. 2. – С. 507–514. (*Особистий внесок дисертанта*: інтерпретація результатів отриманих методом АСМ, участь в обговоренні експериментальних результатів та написанні статті).
3. **Danyliak М.–О.** Hydrogen evolution reaction on the oxidized surfaces of the Fe-based amorphous alloys / **М.–О. Даниляк**, L.M. Boichyshyn, N.L. Pandiak // Acta Phys. Pol. A. – 2018. – Vol. 113(4). P. 1103–1107. (*Особистий внесок дисертанта*: виконання електрохімічних досліджень, участь в обговоренні експериментальних результатів та написанні статті).
4. Бойчишин Л. Кінетика окисно-відновних реакцій на АМС-електродах $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$ (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. (*Особистий внесок дисертанта*: виконання електрохімічних досліджень, участь в обговоренні експериментальних результатів та написанні статті).
5. **Даниляк М.–О.** Особливості наноггеометрії поверхні аморфних металевих сплавів. Короткий огляд / **М.–О. Даниляк**, Л. Бойчишин // Праці НТШ Хім. Науки. – 2018. – Т. LIII. – С. 132–144. (*Особистий внесок дисертанта*: пошук літературних джерел, участь в обговоренні та написанні статті).
6. 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 Мironівна (UA), Ковбуз Мирослава Олексіївна (UA), **Даниляк Марія-Олена Михайлівна**

(UA), Переверзєва Тетяна Георгіївна (UA); заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка. – № а201702641; заявл. 21.03.2017; опубл. 25.10.2018, Бюл. № 20. – 7 с. (*Особистий внесок дисертанта: пошук літературних джерел, виконання електрохімічних досліджень, участь в обговоренні та написанні патенту*).

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

1. **Даниляк М.–О.М.** Вплив додатків РЗМ на термічну стабільність аморфного сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ / **М.–О.М. Даниляк**, Л.М. Бойчишин, А.О. Лема // Збірник тез доповідей: XVIII Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». – Одеса, 2016. – С.103. (*заочна участь*)
2. Boichyshyn L.M. Surface structure and catalytic activity of amorphous and nanocrystalline metallic alloys Fe-Nb-B and Fe-Nb-B-Dy in alkaline solution / L.M. Boichyshyn, **М.–О.М. Danyliak**, В.Ya. Kotur // Proceeding of XV Ukrainian-Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications, simultaneously with 2nd NANOBIOМAT conference – Nanostructured Biocompatible / Bioactive Materials. – Lviv, 2016. – P. 12. (*стендова доповідь*)
3. **Danyliak М.–О.М.** Nanocrystallization kinetics of $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous alloys / **М.–О.М. Danyliak**, O.V. Reshetnyak, L.M. Boichyshyn // Collected abstracts of the XIII International Conference on crystal chemistry of intermetallic compounds. – Lviv, 2016. – P. 136. (*стендова доповідь*)
4. **Даниляк М.–О.М.** Корозійна тривкість аморфних сплавів на основі Fe легованих РЗЕ / **М.–О.М. Даниляк**, Л.М. Бойчишин, Н.Л. Пандяк // Збірник тез доповідей: VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2016". – Харків, 2016. – С. 151. (*заочна участь*)
5. **Danyliak М.–О.М.** Kinetics study of nanocrystallization in $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous alloys / **М.–О.М. Danyliak**, L.M. Boichyshyn, A.O. Lema // Abstract book of participants of the International Summer School and International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”. – Chernivtsi, 2017. – P. 707. (*стендова доповідь*)

6. **Даниляк М.–О.** Наноггеометрія поверхні АМС на основі Fe / **М.–О. Даниляк**, К. Капрук, М. Партика, Л. Бойчишин // Збірник наукових праць: XVI Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017». – Львів, 2017. – С. Ф47. (*стендова доповідь*)
7. **Даниляк М.–О.** Вплив морфології поверхні на корозійну тривкість аморфних сплавів систем Fe-Nb-B-PЗМ у водних розчинах / **М.–О. Даниляк**, Л. Бойчишин // Тези доповідей: Звітна наукова конференція Львівського національного університету імені Івана Франка за 2016 рік. Секція хімічних наук, підсекція фізичної та колоїдної хімії. – Львів, 2017. – С. 23–24. (*усна доповідь*)
8. **Danyliak O.M.** Hydrogen evolution reaction on the oxidized surfaces of the Fe-based amorphous alloys / **O.M. Danyliak**, L.M. Boichyshyn, N.L. Pandiak // Book of Abstracts International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications. – Lviv, 2017. – P. 241. (*стендова доповідь*)
9. **Даниляк М.–О.** Термічна стабільність та кінетика кристалізації аморфних сплавів на основі Fe / **М.–О. Даниляк**, Л. Бойчишин // Тези доповідей: Звітна наукова конференція Львівського національного університету імені Івана Франка за 2017 рік. Секція хімічних наук, підсекція фізичної та колоїдної хімії. – Львів, 2018. – С. 14–16. (*усна доповідь*)
10. **Даниляк М.–О.М.** Морфологія поверхні відпалених АМС на основі Fe / **М.–О.М. Даниляк**, Л.М. Бойчишин, Х.І. Хрущик // Матеріали конференції: Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи». – Житомир, 2018. – С. 137–140. (*стендова доповідь*)
11. **Даниляк М.–О.М.** Механічні властивості аморфних металевих сплавів систем $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) / **М.–О.М. Даниляк**, Л.М. Бойчишин // Збірник тез доповідей: I Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення». – Вінниця, 2018. – С. 187. (*заочна участь*)
12. **Даниляк М.–О.М.** Вплив елементного складу та термообробки на механічні властивості аморфних металевих сплавів систем $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) / **М.–О.М. Даниляк**, Л.М. Бойчишин, Х.І. Хрущик // Збірник тез

доповідей: X Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2018". – Харків, 2018. – С. 161. (*заочна участь*)

13. Даниляк М.–О. Дослідження корозійної стійкості АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) у лужному середовищі / М.–О. Даниляк, Л. Бойчишин, В. Андрусик, Х. Хрущик, А. Лема // Збірник наукових праць: Ч. 1: 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, 2018. – С. 394. (*усна доповідь*)

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

1. Бойчишин Л.М. Кінетичні особливості нанокристалізації аморфних сплавів $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$ 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. (*Особистий внесок дисертанта: інтерпретація результатів отриманих методом ДСК, участь в обговоренні експериментальних результатів та написанні статті*).

АНОТАЦІЯ

Даниляк М.–О.М. Вплив складу та морфології поверхні на фізико-хімічні властивості аморфних сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$). – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 «Фізична хімія». – Міністерство освіти і науки України, Львівський національний університет імені Івана Франка. Львів, 2019. – Львівський національний університет імені Івана Франка.

Показано, що сплави $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) володіють аморфною структурою. Процес кристалізації сплавів $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{RE}_2$ відбувається у дві стадії. Легування RE АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$ підвищує температуру їх нанокристалізації на ~ 110 К та енергію активації кристалізації на ~ 330 кДж/моль. Встановлено, що заміна атомів Fe на RE до 2 ат. % у $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$ збільшує шорсткість поверхні, так як і ізотермічний відпал внаслідок

структурних змін та високотемпературного доокиснення поверхні. З'ясовано, що легування RE сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ підвищує мікротвердість і корозійну тривкість у розчинах NaCl та KOH.

Аморфні сплави систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) вперше апробовано як електрокаталізатори для виділення водню. АМС є електродами тривалої дії, не деградують в часі, що встановлено за результатами структурних, морфологічних та електрохімічних досліджень.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, рідкісноземельні метали, структура, морфологія, шорсткість, термічна обробка, кристалізація, мікротвердість, корозійна тривкість, реакції виділення водню.

АННОТАЦІЯ

Даниляк М.-О.М. Влияние состава и морфологии поверхности на физико-химические свойства аморфных сплавов систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy). - Квалификационный научный труд на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия». - Министерство образования и науки Украины, Львовский национальный университет имени Ивана Франко. Львов, 2019. - Львовский национальный университет имени Ивана Франко.

Указано, что сплавы $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) обладают аморфной структурой. Процесс кристаллизации сплавов $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ происходит в две стадии. Легирования RE АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ повышает температуру их нанокристаллизации на ~ 110 К и энергию активации кристаллизации на ~ 330 кДж/моль. Установлено, что замена атомов Fe на RE до 2 ат. % в $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ увеличивает шероховатость поверхности, как и изотермический отжиг в результате структурных изменений и высокотемпературного доокисления поверхности. Установлено, что легирование RE сплава $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ повышает микротвердость и коррозионную стойкость в растворах NaCl и KOH.

Аморфные сплавы систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) впервые апробированы как электрокаталізатори для выделения водорода. АМС являются электродами длительного действия, не деградируют во времени, что установлено

по результатам структурных, морфологических и электрохимических исследований.

Ключевые слова: аморфные металлические сплавы, редкоземельные металлы, структура, морфология, шероховатость, термическая обработка, кристаллизация, микротвердость, коррозионная стойкость, реакции выделения водорода.

SUMMARY

Danyliak M.–O.M. Influence of composition and surface morphology on physico-chemical properties of the amorphous alloys systems $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy). – Qualifying scientific work on the rights of manuscript.

Thesis for the degree of candidate of chemical sciences in specialty 02.00.04 «Physical Chemistry». – Ministry of Education and Science of Ukraine, Ivan Franko National University of Lviv. Lviv, 2019. – Ivan Franko National University of Lviv.

It is shown that $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) alloys systems have an amorphous structure. Crystallization process of the $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ alloys has two stages. The (RE) alloying of the basic AMA $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ increase the nanocrystallization temperatures for ~ 110 K and activation energies of crystallization for ~ 330 kJ/mol. It was established that replacement of Fe atoms for RE only 2 at. % of the $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ alloy and isothermal treatment increase surface roughness due structural changes and high-temperature surface oxidation. It was established that RE alloying of the $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ alloy increase microhardness and corrosion resistance in NaCl and KOH solutions.

The $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous alloys systems was first used as electrocatalysts for hydrogen evolution. AMA are long-acting electrodes, do not degrade in time which is determined by the results of structural, morphological and electrochemical investigations.

Key words: amorphous metallic alloys, rare earth metals, structure, morphology, roughness, heat treatment, crystallization, microhardness, corrosion resistance, hydrogen evolution reactions.