

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ДАНИЛЯК МАРІЯ–ОЛЕНА МИХАЙЛІВНА

УДК 544.23:544.234: 544.234.2, 544.47:544.344


Дисертація

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

02.00.04 – фізична хімія

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

Даниляк М.–О.М. 

Науковий керівник – кандидат хімічних наук, доцент Бойчишин Л.М.

Львів – 2019

АНОТАЦІЯ

Даниляк М.–О.М. 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). – 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.

Дослідження структури та фізико-хімічних властивостей аморфних металевих сплавів (АМС) на основі Fe є перспективним напрямком для науковців, що працюють у галузі фізичної хімії чи матеріалознавства. Елементний склад, внутрішня структура та морфологія поверхні АМС визначає їхні властивості та зумовлює необхідність детального дослідження таких систем для оптимального практичного використання. Дослідження фізико-хімічних властивостей аморфних сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) дозволить розширити обсяг знань про вплив компонентного складу, морфології поверхні, температурних модифікацій на механічну міцність, корозійну, температурну тривкість та електрокаталітичну активність аморфних матеріалів. Зокрема, для цього основними завданнями дисертаційної роботи є дослідження структури, термічної стабільності, механічних та електрохімічних властивостей та впливу легуючих додатків на ці властивості.

Показано, що сплави систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) володіють аморфною структурою. Процес кристалізації сплавів $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) відбувається у дві стадії. Під час першої стадії у аморфному сплаві $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ переважно утворюються нанокристали за ~ 696 К ($\beta = 10$ К/хв). Легування базового АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ рідкоземельними металами (RE) підвищує температуру їх нанокристалізації на ~ 110 К та енергії активації кристалізації на ~ 330 кДж/моль. Легування

RE також обумовлює збільшення температурної стабільності, на що вказує K , яка становить $\sim 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ для $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ та $\sim 1,10 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ для $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$.

Застосовуючи метод атомно-силової мікроскопії та відповідного програмного забезпечення оцінено наногеоμεтрію контактної та зовнішньої поверхонь АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$). Морфологія обох поверхонь стрічок АМС відрізняються, що пов'язано з способом виготовлення аморфних матеріалів. Встановлено, що часткова заміна атомів Fe на RE до 2 ат. % у $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ збільшує шорсткість поверхні, так як і ізотермічний відпал внаслідок структурних змін та високотемпературного доокиснення поверхні.

Особливості (швидкість охолодження і контакт розплаву з атмосферою) технологічного процесу виробництва аморфних стрічок $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ зумовлюють різницю між їх контактною та зовнішньою поверхнями за механічними властивостями. Мікротвердість зовнішньої поверхні вихідних АМС є помітно більшою. Встановлено, що легування RE сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ підвищує мікротвердість. Аморфний сплав $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ володіє найбільшим значенням мікротвердості серед легованих вихідних зразків. Різниця між механічними властивостями контактної та зовнішньої поверхні відповідних сплавів зменшується унаслідок відпалу при температурі нанокристалізації. Основний вплив на механічні властивості чинить відпал в атмосфері повітря, внаслідок якого змінюється як внутрішня структура АМС, так і утворюються щільні поверхневі шари.

Корозійна тривкість АМС у водних розчинах NaCl та KOH визначається складом та морфологією поверхні. Легування АМС-електродів 2 ат. % RE збільшує корозійну тривкість у даних середовищах. Зокрема, АМС легованих Gd і Tb є корозійнотривкішими, для яких характерне утворення оксидно-гідроксидних шарів з розвинутою поверхнею.

Аморфні сплави 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 для виділення водню. АМС є

електродами довготривалої 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.

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.
2. Бойчишин Л. Наноггеометрія поверхні аморфних сплавів композиційного складу $Fe_{82}Nb_2B_{14}REM_2$ (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.
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.
4. 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.
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.
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 Миронівна (UA), Ковбуз Мирослава Олексіївна (UA), **Даниляк Марія-Олена Михайлівна** (UA), Переверзева 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.

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

1. **Даниляк М.–О.М.** Вплив додатків РЗМ на термічну стабільність аморфного сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ / **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 $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (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 легуваних 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 M.–O.M.** Kinetics study of nanocrystallization in $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous alloys / **M.–O.M. 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.** Наногеометрія 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 $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{RE}_2$ (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 $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{RE}_2$ (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 $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, 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.

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.

Investigation of the structure and physico-chemical properties of the Fe-based amorphous metallic alloys (AMA) is a promising direction for scientists who work in the field of physical chemistry or materials science. The elemental composition, internal structure and surface morphology of the AMA determines their properties and necessitates a detailed study of such systems for optimal practical use. Investigation of the physico-chemical properties of the amorphous alloys system $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) will allow to broaden the knowledge about the influence of component composition, surface morphology, temperature modifications on mechanical strength, corrosion, temperature stability and electro-catalytic activity of amorphous materials. In particular, for this purpose the main tasks of the dissertation are the study of structure, thermal stability, mechanical and electrochemical properties and the influence of alloying on these properties.

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 $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) alloys has two stages. Predominantly the nanocrystals are formed during the first stage in $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ amorphous alloy at ~ 696 K ($\beta = 10$ K/min). The rare earth metals (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. The RE alloying also causes increase temperature stability, as indicated by K , which is equal $\sim 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ for $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ and $\sim 1,10 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ for $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ alloys.

By atomic force microscopy method and relevant software have been evaluated nanogeometry of the both contact and external surfaces of the $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) AMA. The morphology of both AMA surfaces ribbon is different, which is connected with the method of manufacturing amorphous materials. It was established that partial 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.

Features (cooling rate and contact of the melt with the atmosphere) of the technological process of $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ amorphous ribbons producing cause the difference between their contact and external surfaces by mechanical properties. The microhardness of the external surface of the initial AMA is significantly larger. It was established that RE alloying of the $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ alloy increase microhardness. The $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ amorphous alloy has the highest value of microhardness among alloyed initial samples. The difference between the mechanical properties of the both contact and external surface of the corresponding alloys decreases as a result of annealing at the nanocrystallization temperature. The main influence on the mechanical properties of annealed in the air atmosphere, as a result of changes internal structure of the AMA and dense surface layers are formed.

Corrosion resistance of AMA in NaCl and KOH aqueous solutions is determined by the composition and surface morphology. The RE 2 at. % alloying AMA-electrodes increases corrosion resistance in these environments. In particular, AMA alloyed Gd and Tb are corrosion-resistant, for which the formation of oxide-hydroxide layers with a developed surface is characterized.

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.

Publications in which the main scientific results of the thesis are published:

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, **M.–O. Danyliak**, B. Kotur // Adsorpt. Sci. Technol. – 2017. – Vol. 35(7-8). – P. 623–629.
2. Boichyshyn L. Nanogeometry of surface of the Fe₈₂Nb₂B₁₄REM₂ (REM = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous alloys / L. Boichyshyn, **M.–O. Danyliak**, M. Partyka // Visnyk of the Lviv University. Series chemistry – 2017. – Issue 58. Part 2. – P. 507–514. [in Ukrainian]
3. **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(4). – P. 1103–1107.
4. Boichyshyn L. Kinetics of the oxidation-reduction reactions of the Fe₈₂Nb₂B₁₄RE₂ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) AMA-electrodes in alkaline medium / L. Boichyshyn, **M.–O. Danyliak**, V. Andrusyk // Visnyk of the Lviv University. Series chemistry – 2018. – Issue 59. Part 2. – P. 491–498. [in Ukrainian]
5. **Danyliak M.–O.** Features of nanogometry of the amorphous metallic alloys surface. Brief overview / **M.–O. Danyliak**, L. Boichyshyn // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. – 2018. – Vol. LIII. – P. 132–144. [in Ukrainian]
6. Patent of Ukraine for invention № 117979 Ukraine, МПК C01B 3/50 (2006.01) C01B 3/54 (2006.01) C25B 11/04 (2006.01). Method of hydrogen evolution from an alkaline solution / Boichyshyn Lidiia Mykhaylivna (UA), Hertsyk Oksana Myronivna (UA), Kovbuz Myroslava Oleksiyivna (UA), **Danyliak Mariia-Olena Mykhaylivna** (UA), Pereverzieva Tetiana

Heorhiiivna (UA); applicant and owner – Ivan Franko National University of Lviv. – № a201702641; stated 21.03.2017; published 25.10.2018, Bulletin № 20. – 7 p. [in Ukrainian]

Scientific publications that certify approbation of the thesis:

1. **Danyliak M.–O.M.** Influence of REM alloyed on thermal stability of the $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ amorphous alloy / **M.–O.M. Danyliak**, L.M. Boichyshyn, A.O. Lema // Book of abstracts: XVIII Scientific Youth Conference «Problems and achievements of modern chemistry». – Odessa, 2016. – P.103. (*correspondence participance*)
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, **M.–O.M. Danyliak**, B.Ya. Kotur // Proceeding of XV Ukrainian-Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications, simultaneously with 2nd NANOBIOIMAT conference – Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials. – Lviv, 2016. – P. 12. (*poster presentation*)
3. **Danyliak M.–O.M.** Nanocrystallization kinetics of $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous alloys / **M.–O.M. Danyliak**, O.V. Reshetnyak, L.M. Boichyshyn // Collected abstracts of the XIII International Conference on crystal chemistry of intermetallic compounds. – Lviv, 2016. – P. 136. (*poster presentation*)
4. **Danyliak M.–O.M.** Corrosion resistance of the Fe-based amorphous alloys doped by REE / **M.–O.M. Danyliak**, L.M. Boichyshyn, N.L. Pandiak // Book of abstracts: VIII Ukrainian Scientific Conference for students and PhD-students «Karazin chemical reading –2016». – Kharkiv, 2016. – P. 151. (*correspondence participance*)
5. **Danyliak M.–O.M.** Kinetics study of nanocrystallization in $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous alloys / **M.–O.M. 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. (*poster presentation*)
6. **Danyliak M.–O.** Surface nanogeometry of the Fe-based AMA / **M.–O. Danyliak**, K. Kapruk, M. Partyka, L. Boichyshyn // Book of abstracts: XVI Ukrainian Scientific Conference «Lviv chemical reading – 2017». – Lviv, 2017. – P. Ф47. (*poster presentation*)
 7. **Danyliak M.–O.** Influence of surface morphology on corrosion resistance of the Fe-Nb-B-REM amorphous alloys systems in aqueous solutions / **M.–O. Danyliak**, L. Boichyshyn // Book of abstracts: Reporting Scientific Conference of the Ivan Franko National University of Lviv for 2016. Section of chemical sciences, subsection of physical and colloid chemistry. – Lviv, 2017. – P. 23–24. (*oral presentation*)
 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. (*poster presentation*)
 9. **Danyliak M.–O.** Thermal stability and crystallization kinetics of the Fe-based amorphous alloys / **M.–O. Danyliak**, L. Boichyshyn // Book of abstracts: Reporting Scientific Conference of the Ivan Franko National University of Lviv for 2017. Section of chemical sciences, subsection of physical and colloid chemistry. – Lviv, 2018. – P. 14–16. (*oral presentation*)
 10. **Danyliak M.–O.M.** Surface morphology of the annealed Fe-based AMA / **M.–O.M. Danyliak**, L.M. Boichyshyn, Kh.I. Khrushchyk // Conference materials: Ukrainian Scientific Conference «Actual problems of chemistry: research and perspectives». – Zhytomyr, 2018. – P. 137–140. (*poster presentation*)

11. **Danyliak M.–O.M.** Mechanical properties of the $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous metallic alloys systems / **М.–О.М. Даниляк**, L.M. Boichyshyn // Book of abstracts: I International (XI Ukrainian) Scientific Conference for students and young scientists «Current chemical problem». – Vinnytsia, 2018. – P. 187. (*correspondence participance*)
12. **Danyliak M.–O.M.** Influence of the elemental composition and heat treatment on mechanical properties of the $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous metallic alloys systems / **М.–О.М. Danyliak**, L.M. Boichyshyn, Kh.I. Khrushchyk // Book of abstracts: X Ukrainian Scientific Conference for students and PhD-students «Karazin chemical reading – 2018». – Kharkiv, 2018. – P. 161. (*correspondence participance*)
13. **Danyliak M.–O.** Investigation of corrosion resistance of the $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) AMA in alkaline environment / **М.–О. Danyliak**, L. Boichyshyn, V. Andrusyk, Kh. Khrushchyk, A. Lema // Book of abstracts: Part 1: VIII Ukrainian Electrochemical Congress and VI Scientific and practical seminar for students, PhD-students and young scientists «Applied aspects of electrochemical analysis», devoted to the 100th anniversary of the National Academy of Sciences of Ukraine. – Lviv, 2018. – P. 394. (*oral presentation*)

Publications which additionally demonstrate scientific results of the thesis:

1. Boichyshyn L.M. The kinetic peculiarities of the nanocrystallization of amorphous alloys $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, which are doped by rare earth metals / L.M. Boichyshyn, **М.–О.М. Danyliak**, B.Ya. Kotur, T.M. Mika // Physics and chemistry of solid state. – 2017. – Vol. 18(1). – P. 122–128. [in Ukrainian]

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	12
1.1 Загальна характеристика аморфних металевих сплавів (АМС) на основі Fe.....	12
1.2 Вплив елементного складу на структуру і фізико-хімічні властивості АМС.....	15
1.2.1 Особливості внутрішньої структури АМС.....	15
1.2.2 Морфологія поверхні АМС.....	17
1.2.3 Термічна стабільність аморфних сплавів та кінетика кристалізації.....	22
1.2.4 Антикорозійна тривкість різнолегованих АМС.....	25
1.2.5 Електрокаталітичні властивості АМС у реакціях виділення водню.....	30
1.2.6 Магнітні властивості АМС.....	33
1.2.7 Механічні властивості АМС.....	36
1.3 Висновки з літературного огляду.....	43
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	45
2.1 Об'єкти дослідження.....	45
2.2 Експериментальні методики дослідження.....	46
2.2.1 Дифрактометричний аналіз.....	46
2.2.2 Диференціальна скануюча калориметрія.....	47
2.2.3 Атомно-силова мікроскопія.....	50
2.2.4 Скануюча електронна мікроскопія.....	52
2.2.5 Вимірювання мікротвердості.....	52
2.2.6 Циклічна вольтамперометрія.....	53
2.2.7 Електрохімічна імпедансна спектроскопія.....	55
2.2.8 Хронопотенціометрія.....	56
2.3 Температурна модифікація досліджуваних зразків.....	56
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	57

3.1 Структурний стан вихідних аморфних сплавів систем $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy).....	57
3.2 Вплив легуючих додатків на термічну стабільність та кінетику кристалізації АМС систем $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy).....	62
3.3 Морфологія поверхні АМС систем $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) методом АСМ.....	74
3.4 Морфологія поверхні АМС систем $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) методом СЕМ.....	87
3.5 Вплив елементного складу та термообробки на мікротвердість АМС на основі Fe.....	101
3.6 Корозійна тривкість АМС $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) у 0,05 М розчині NaCl.....	104
3.7 Корозійна тривкість АМС $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) у лужному середовищі.....	111
3.8 Електрокаталітичні властивості аморфних сплавів систем $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) у лужному середовищі.....	130
ВИСНОВКИ.....	135
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	137
ДОДАТОК.....	161

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- АМС – аморфний металевий сплав
- RE – рідкісноземельний метал
- з – зовнішня поверхня стрічки аморфного металевого сплаву
- к – контактна поверхня стрічки аморфного металевого сплаву
- ат. % – атомні відсотки
- ДСК – диференціальна скануюча калориметрія
- СЕМ – скануюча електронна мікроскопія
- АСМ – атомно-силова мікроскопія
- R_a – середнє значення шорсткості
- R_q – середньо – квадратичне значення шорсткості
- R_{sk} – параметр асиметрії
- R_{ka} – коефіцієнт надлишку
- ΔS – ентропія
- R_z – максимальна різниця між підвищеннями та заглибленнями по десяти точках
- E_a – енергія активації
- β – швидкість нагріву
- K_0 – частотний фактор
- K – константа швидкості реакції
- α – ступінь кристалізації
- E – потенціал
- ЦВА – циклічна вольтамперометрія
- I – сила струму
- $E_{кор}$ – потенціал корозії
- $i_{кор}$ – густина струму корозії
- a, b – коефіцієнти рівняння Тафеля
- H_v – мікротвердість
- σ_m – границя текучості

ВСТУП

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 науководослідних 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 $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy);
- визначити кінетичні параметри процесу кристалізації аморфних сплавів систем $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy);
- дослідити морфологію поверхні та визначити елементний склад вихідних та відпалених стрічкових аморфних сплавів систем $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy);
- вивчити вплив легуючих додатків на механічні властивості вихідних та відпалених АМС систем $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy).
- дослідити вплив легуючих додатків RE на корозійну тривкість у агресивних середовищах NaCl та KOH вихідних та відпалених зразків систем $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy);
- оцінити електрокаталітичну активність досліджених зразків аморфних сплавів систем $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, 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 $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ (RE = Y, Gd, Tb, 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 зняряддях 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-променевих 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.

РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Загальна характеристика аморфних металевих сплавів (АМС) на основі Fe

Аморфні металеві сплави (АМС) володіють покращеними фізичними та хімічними властивостями, такими як висока міцність, стійкість до корозії, а також м'якими магнітними властивостями порівняно із подібними кристалічними матеріалами [1–4]. Такі сплави отримують різними процесами швидкого затвердіння, зокрема спінінгування розплаву, газового розпилення, осадження внаслідок розпилення або високоенергетичного подрібнення у кульковому млині [5]. Метод спінінгування розплаву є найбільш відомим методом для виробництва різноманітних стрічок аморфних сплавів [6], схема якого є представлена на рис. 1.1 [7]. Цей метод отримання стрічок АМС використано у даній роботі.

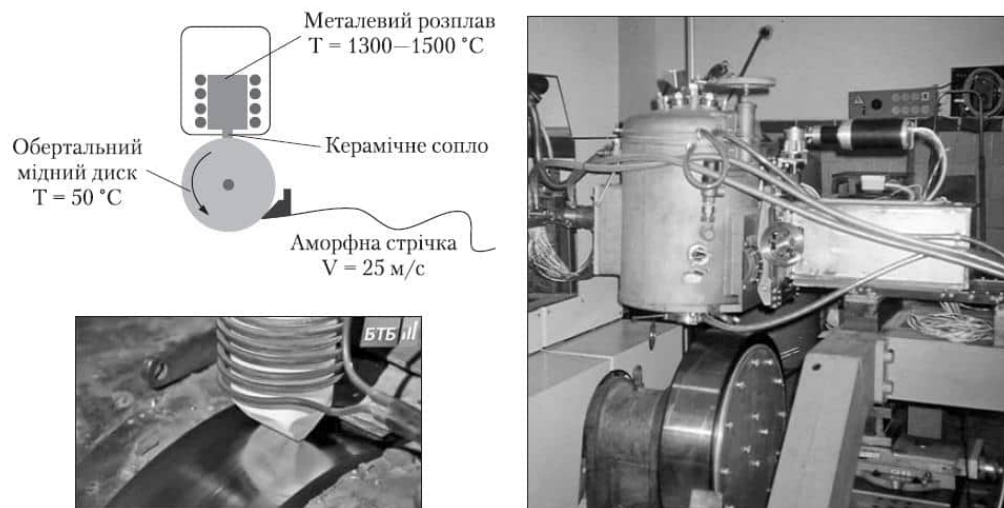


Рис. 1.1 Схема процесу спінінгування розплаву та напівпромислова установка виготовлення аморфної стрічки [7]

За швидкості охолодження розплаву до 10^6 К/с атоми сплаву певного хімічного складу не встигають сформувати кристалічну ґратку, і він твердне

у аморфному стані. Особливістю АМС порівняно з кристалічними є великий (близько 20 %) вміст таких елементів, як бор, кремній, вуглець, фосфор тощо, необхідних для склоутворення і стабілізації аморфної структури при швидкому твердінні з розплаву. Наявність цих елементів знижує максимальні значення індукції насичення АМС порівняно з кристалічними і збільшує температурний коефіцієнт магнітних властивостей. Ці ж елементи посилюють електроопір, підвищують твердість, міцність, а також корозійну стійкість АМС [7]. Унаслідок способу отримання аморфних металевих стрічок з розплавів розрізняють контактний (матовий) бік, що безпосередньо стикається з охолоджувальним елементом, та зовнішній (блискучий) [8–11]. Вигляд стрічок АМС наведено на рис. 1.2 [12, 13].

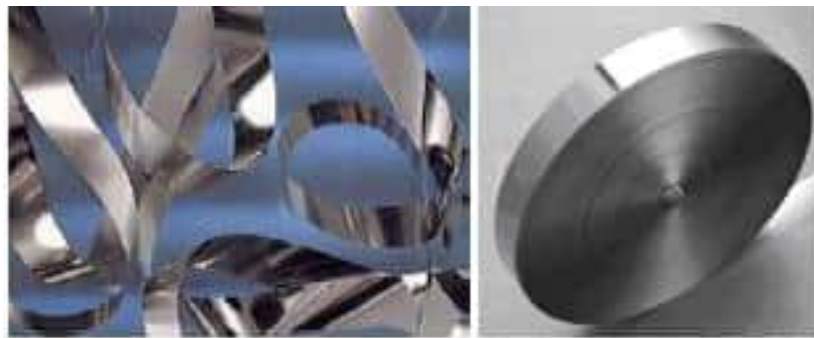


Рис. 1.2 Стрічка аморфного сплаву [12, 13]

Незважаючи на невелику часову різницю охолодження ($\sim 10^{-5} \text{ c}^{-1}$) між контактною і зовнішньою поверхнями, вони дещо відрізняються не тільки елементним складом, але і рівнем структурованості. Також залежно від швидкості обертання охолоджуючого мідного барабану отримують зразки АМС різної товщини [14]. Аморфна стрічка формується на диску-охолодильнику із швидкістю 25–35 м/с, що дозволяє отримувати більше 2 км стрічки за 1 хв технологічного процесу надшвидкого охолодження розплаву (НШОР) [7].

Аморфні матеріали використовують для армування трубок високого тиску, виготовлення металокорду шин тощо. Висока міцність у поєднанні з

корозійною стійкістю дозволяють використовувати аморфні сплави для виготовлення кабелів, що працюють у контакті з морською водою, виробів, умови експлуатації яких пов'язані з впливом різних агресивних середовищ. Із аморфної стрічки виготовляють предмети побутового призначення – рулетки, леза для гоління тощо [15].

Також показано, що найкращими бар'єрними непроникними властивостями володіють АМС. Дифузія через аморфні шари затруднена внаслідок нерегулярності атомної структури. Особливо хороші бар'єрні властивості мають аморфні сплави тугоплавких металів, наприклад Re – Ta, Re – Nb [16]. Властивості та галузі застосувань аморфних матеріалів подано у табл. 1.1.

Таблиця 1.1 Властивості і галузі застосування деяких аморфних металевих матеріалів [15]

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

Серед отриманих, на даний час, аморфних сплавів важливе місце займають АМС на основі заліза, які містять невеликі кількості рідкісноземельних металів (RE) та *d*-елементів, такі АМС є перспективними

матеріалами для практичного застосування. Аморфні сплави заліза, які містять бор забезпечені від корозійного руйнування. Нормоване легування бором дозволяє без зниження рівня механічних властивостей скоротити витрати таких металів як Ni, Cr, Mo, Mn, V. Введення у сплави заліза ніобію, окрім захисту поверхні, запобігає кристалізації АМС [17]. Мікролегування RE зумовлює формування поверхневих захисних оксидних шарів, стійких до високих температур ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$). Присутність поверхневих багатокомпонентних плівок з участю RE сприяє стабілізації аморфної фази і затримує розвиток дифузійних процесів, зменшує неоднорідність структури [18], запобігає утворенню небажаних структурних утворень.

Таким чином, легуючі елементи в АМС на основі Fe типу Fe-Nb-B-RE помітно покращують їхні експлуатаційні властивості, необхідні для практичного застосування сплавів.

1.2 Вплив елементного складу на структуру і фізико-хімічні властивості АМС

1.2.1 Особливості внутрішньої структури АМС

Аморфні металеві сплави – це один із видів нових матеріалів, у яких відсутня кристалічна будова, тобто вона не містить комірок, дефектів між кристалами тощо [19]. Завдяки особливостям структури аморфні металеві сплави (АМС), проявляють аномально високу корозійну стійкість у агресивних середовищах порівняно з однаковими за хімічним складом кристалічними матеріалами [20].

Відсутність строгого порядку розташування атомів в аморфному стані не означає, що їх атоми і молекули розташовані хаотично. Дифракційні методи дослідження структури свідчать про наявність у аморфних твердих тілах ближнього порядку розташування атомів [21]. Ближній порядок, який переважає у структурі аморфних сплавів, зумовлює метастабільність таких систем. При нагріванні до температури кристалізації T_x АМС

перетворюються у звичайну кристалічну структуру. Усередньому для більшості аморфних сплавів T_x знаходиться в інтервалі 650–1000 К. При кімнатній температурі аморфні сплави можуть зберігати неупорядкованість структури та, відповідно, пов'язані з цим властивості протягом 10^4 – 10^5 років [16].

Для опису структури аморфних сплавів можна використати модель Бернала [22]. Вона основана на хаотичному щільному упакуванні жорстких сфер. Структура деяких простих аморфних твердих тіл за аналогією з рідиною може бути відображена за допомогою п'яти поліедричних конфігурацій (кластерів): тетраедра, октаедра, тригональної призми, архімедової антипризми і тетрагонального додекаедра [21]. Поліедри Бернала представлені на рис. 1.3.

Серед п'яти багатогранників, тетраедр має найвищу ефективність упаковки, тому що кожен атом у тетраедрі знаходиться у контакті з трьома іншими атомами. Решта багатогранників має великі пори з більш низькою ефективністю упаковки. Розмір пори у поліедрах зростає від (а) до (д) [23].

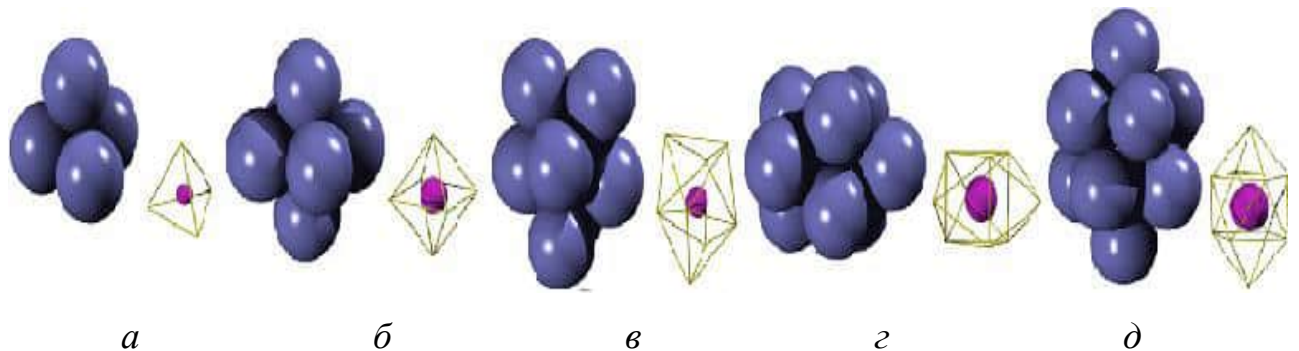


Рис. 1.3 Канонічні поліедри Бернала: (а) тетраедр, (б) октаедр, (в) тетрагондодекаедр, (г) тригональна призма з трьома напівоктаедрами, (д) Архімедова антипризма з двома напівоктаедрами (зліва приведена упаковка сфер навколо пори в центрі відповідного многогранника, радіус зафарбованої області відповідає розмірам пори) [23]

Тому з'явилась модель, яка розглядає структуру як упаковку кластерів з ближнім порядком, характерним для певного сплаву [24]. Кожен атом оточений іншими атомами, які утворюють деякий координаційний поліедр. Локальне оточення може дещо змінюватись, але пор між кластерами нема. Таку модель застосовують для аморфних сплавів метал-металоїд, хоча нею намагались описувати структуру і багатокomпонентних аморфних сплавів, аналіз цієї моделі продовжується і в останні роки [25, 26].

Крім ближнього порядку аморфні сплави характеризуються анізотропією властивостей. Різні види анізотропії можуть виникати через те, що при швидкому охолодженні розплаву рух атомів неоднорідний. Тому характеристики атомного розподілу в аморфному сплаві, його густина, хімічний склад повинні мати локальні відмінності в залежності від способу та умов одержання [27]. Так в роботі [28] показано, що в отриманій внаслідок напилення в аргонній атмосфері плівки аморфного сплаву Gd-Co існує анізотропія коливань хімічного складу, а також анізотропія, пов'язана із зародженням і ростом пор. Тому вже у межах субмікрообластей структура сильно анізотропна, і проявляється у морфології сплавів.

1.2.2 Морфологія поверхні АМС

Фізико-хімічні властивості АМС залежать не тільки від їхнього хімічного складу, але й від умов їх виготовлення та подальшої обробки чи модифікації [29]. Слід зазначити, що однією з найважливіших характеристик матеріалів, яка визначає їх експлуатаційні властивості, зокрема зносостійкість, контактну жорсткість, корозійну тривкість та інші функціональні характеристики поверхні є наноггеометрія поверхні або шорсткість [30]. Відомо [31], 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, з характерними розмірами нанометрового порядку, висотою до 100 нм і кроком до 1000 нм, що може

бути частково відбитком поверхні охолоджуючого елемента, а також виходом бульбашок газу (кисню, аргону) з об'єму зразка до контактної чи зовнішньої поверхонь. Наногеометрія поверхні визначається внутрішньою структурою твердого тіла, її дефектами, а також процесами взаємодій поверхні твердого тіла з навколишнім середовищем (окиснення, адсорбція тощо) [31].

Найчастіше експериментально мікрорельєф поверхні АМС визначається за допомогою такого прецизійного методу як АСМ (атомно-силової мікроскопії) з використанням скануючого тунельного і атомно-силового мікроскопів, що володіють високою атомною роздільною здатністю [31].

Унаслідок термічного відпалу аморфних сплавів параметри вихідної шорсткості, переважно, змінюються [32]. Цьому може бути кілька причин, однією з основних є релаксаційні процеси в аморфному зразку, які супроводжуються процесами розвитку і трансформації кластерів. При цьому також відбуваються процеси сегрегації елементів до поверхні, що призводять до хімічної неоднорідності складу, яка зумовлює зміну електронної структури і властивостей поверхні.

У даний час велику кількість досліджень присвячено морфології поверхні аморфних та нанокристалізованих сплавів, що важливо з необхідності вивчення її впливу на фізико-хімічні властивості матеріалів [33, 34]. Серед досліджень можна також виділити праці, в яких описано вплив методу отримання аморфних сплавів на морфологію їхньої поверхні. Наприклад, у роботі [35] досліджено шорсткість контактної та зовнішньої поверхонь стрічки аморфного сплаву $\text{Co}_{22}\text{Y}_{54}\text{Al}_{24}$. Параметри шорсткості поверхні, зокрема середня шорсткість (R_a) та середньоквадратичне значення шорсткості (R_q) контактної поверхні сплаву $\text{Co}_{22}\text{Y}_{54}\text{Al}_{24}$ є більшими за значеннями порівняно із зовнішньою поверхнею сплаву. Це зумовлено тим, що під час процесу виготовлення контактна поверхня стрічки формується безпосередньо при контакті з охолоджуючим мідним барабаном. Відмінності топографії поверхні контактної та зовнішньої поверхонь аморфної стрічки

зумовлені технологією виробничого процесу, а також як вже вказувалося раніше шорсткістю поверхні барабана та його дефектів [36]. Автори статті [37] аналізували шорсткість контактної та зовнішньої поверхонь аморфної стрічки $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Nb}_1\text{Cu}_1\text{B}_5$, і встановили, що значення параметрів шорсткості контактної та зовнішньої поверхонь є різними. Значення R_a та R_q контактної поверхні стрічки сплаву більші, оскільки ця поверхня сформована внаслідок безпосереднього контакту з мідним барабаном.

Зміну морфології поверхні аморфних стрічок залежно від температури, тривалості їх відпалу та швидкості охолодження вивчали методами скануючої тунельної мікроскопії та спектроскопії. Так, у статті [38] показано, що параметри шорсткості поверхні стрічки АМС $\text{Co}_{59}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{15}$ залежать від режимів термічної обробки. Параметри середньої шорсткості та середньоквадратичного значення шорсткості зовнішньої поверхні стрічки зростають монотонно від значень $R_q = 0,7$ нм і $R_a = 0,5$ нм вихідного зразка до $R_q = 1,3\text{--}2,4$ нм і $R_a = 0,9\text{--}1,8$ нм відпаленого при $T = 350\text{--}450$ °С зразка. Унаслідок підвищення температури відпалу до $T = 475$ °С помітно зростають величини обох параметрів шорсткості, а саме до $R_q = 11$ нм і $R_a = 4,9$ нм. Така зміна параметрів шорсткості поверхні зі збільшенням температури відпалу пов'язана із структурною релаксацією в об'ємі аморфного сплаву.

Температурний відпал аморфних стрічок при температурах нижче температури кристалізації сприяє істотному покращенню їх фізичних властивостей, пов'язаних з додатковою структурною релаксацією, що зумовлює досягнення стабільнішої структури. Структурна релаксація у даному випадку здійснюється у вигляді композиційного і топологічного впорядкування на малих відстанях. Дифузійні процеси на поверхні сплаву проходять швидше і у помітно більших масштабах, ніж у об'ємі аморфного матеріалу, що полегшує формування нанокристалічної фази і веде до формування структури при нижчих температурах і за коротший час [39].

Поверхня стрічки невідпаленого АМС $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ є типовою для аморфних матеріалів і не містить будь-яких структурних особливостей.

Профілі шорсткості поверхні вказують на нерівності до 13 нм, але у випадку відпаленого при температурах 300 °С і 350 °С на поверхні зразка формується зерниста структура, на якій чітко виділяється початок кластероутворення розмірами декілька нанометрів і близької до сферичної форми поверхні. При температурі 350 °С на деяких ділянках простежуються пори з характерним розміром до 4 нм, їх утворення, ймовірно, пов'язано з легко-летючими компонентами, що виділяються у процесі термічної обробки аморфної стрічки [40].

Формування кристалів зі сферичною морфологією, ймовірно, зумовлене швидким нагріванням аморфної стрічки. Пояснюється це тим, що у аморфних сполук типу Fe-B-Si відпал з різною швидкістю призводить до формування кристалів з різною морфологією. Нагрівання з невеликими швидкостями призводить до формування кристалів дендритної форми, а відпал при великих швидкостях може призводити до утворення близьких за розмірами дрібних кристалів, що володіють рівномірною морфологією. Викликано це тим, що швидке нагрівання призводить до активізації процесу утворення зародків при чому зменшується швидкість росту кристалів [41], і у результаті чого відбувається формування щільної нанокристалічної структури. Наступне збільшення температури відпалу сприяє істотному збільшенню розмірів кластерів. Профіль нерівностей поверхні зразка при температурі відпалу 400 °С характеризується помітно меншими перепадами висот у порівнянні з вихідним сплавом і становить $\cong 0,3$ нм.

Подальша зміна морфології поверхневих нанокластерів, яка виникає під час відпалу, ймовірно, пов'язана із зіткненням і наступним об'єднанням декількох кластерів. Причому утворені під час попередніх стадій нанокристали стають центрами наступної кристалізації. [40].

У статті [42] описано дослідження поверхонь аморфного та нанокристалізованого сплавів системи $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_7\text{B}_2$ методом атомно-силової мікроскопії. За результатами з АСМ-зображень встановлено, що при термічній обробці АМС поверхня стає більш розвиненою внаслідок

зародження та росту зерен нанокристалічних фаз з середнім розміром 10–15 нм.

У статті [43] описано дослідження зміни в морфології поверхні аморфних і нанокристалічних $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ стрічок за допомогою атомно-силового мікроскопа. Стрічки складу $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ відпалювали при 425 і 495 °С протягом 3 годин. Перша температура відповідає температурі, при якій утворюється фаза $\alpha\text{-Fe-(Si)}$, а друге значення температури відповідає першому піку кристалізації, визначеного за допомогою методу ДСК (диференціально скануючої калориметрії). АСМ-зображення поверхні сплаву відпаленого при 425 °С, свідчать, що на аморфній матриці відбувається ріст первинної фази $\alpha\text{-Fe-(Si)}$ (рис. 1.4).

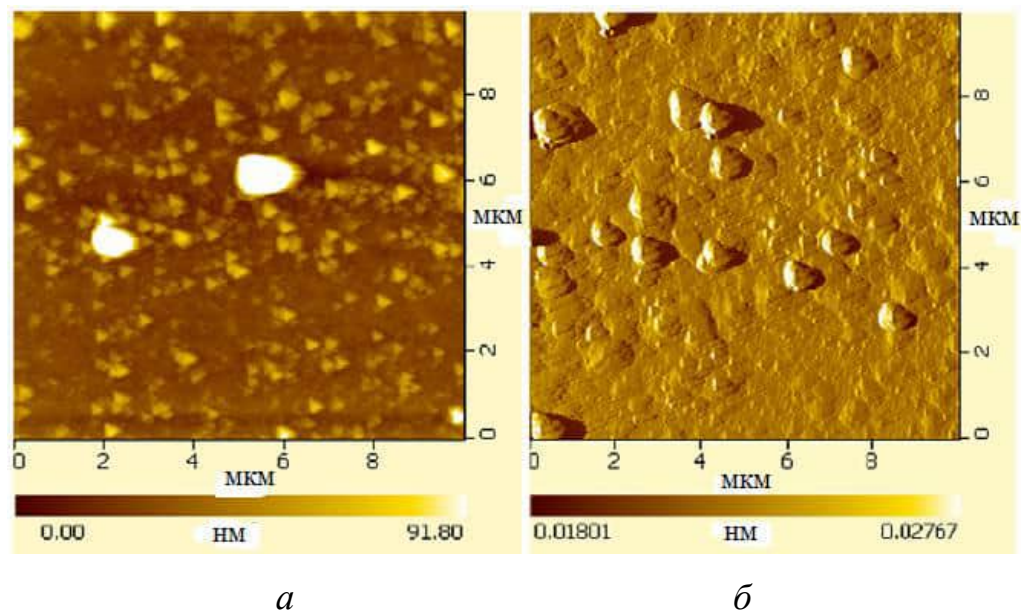


Рис. 1.4 АСМ-зображення поверхні АСМ $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ відпаленого при температурі 425 (а) і 495 °С (б) протягом 3 годин [43]

Відпал при 495 °С спричиняє перетворення аморфної фази у фазу фероборидів. Середньоквадратичні значення шорсткості поверхні зростають від 21,34 нм до 42,79 нм при підвищенні температури від 425 до 495 °С, тобто вдвоє 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) в цілому характеризують її енергетичний стан.

1.2.3 Термічна стабільність аморфних сплавів та кінетика кристалізації

Аморфні металічні сплави вже тривалий час використовуються у різних технічних системах і пристроях завдяки комплексу їхніх унікальних властивостей [44]. Необхідно враховувати, що аморфні сплави відносяться до нерівноважних систем [45], тому вони термічно нестійкі, а їх властивості можуть помітно змінюватися зі зростанням температури. Тому останнім часом спостерігається зростання кількості публікацій, присвячених вивченню властивостей аморфних сплавів у залежності від температури [46].

Аморфні сплави використовують як прекурсори наноструктурованих матеріалів. Використовуючи відповідну термічну обробку при температурі, близькій до температури кристалізації, отримують мікроструктуру АМС з нанозернами заліза, вбудованими в аморфну матрицю [47].

Необхідну структуру аморфного матеріалу та утворення нанокристалітів в АМС певного хімічного складу можна контролювати змінюючи температуру та час відпалу АМС. Таким чином, можна забезпечити відносно високу швидкість нуклеації кристалічної фази (фаз) і невелику швидкість росту наноструктур [47, 48]. Зокрема, відпал сплаву Fe-Si-B-Nb-Cu при температурі 550 °C протягом однієї години призводить до утворення нанокристалів розміром близько 15 нм [49].

Кристалізація в АМС пов'язана з процесами локальної структурної та концентраційної перебудови системи. Обидва ці процеси мають дифузійний характер і визначаються температурною залежністю коефіцієнта дифузії [50]. Відомо, що концентраційна перебудова аморфного сплаву прямо залежить від хімічного складу сплаву, і визначає кінетику кристалізації (нанокристалізації) [47, 48]. Встановлено, що додавання високотемпературних легуючих домішок до АМС підвищує температурний поріг термічної стабільності аморфних сплавів на 100–150 К порівняно з базовими сплавами, а також температуру повної кристалізації на 100 К. Цей факт можна пояснити утворенням сполук базових металів з легуючими домішками у вигляді дрібнодисперсних кристалів, які гальмують дифузію атомів у багатокомпонентних системах [50].

З'ясовано, що додавання перехідного металу (Nb, Zr, Hf тощо) до зразка стабілізує аморфну фазу і пригнічує ріст зерен під час процесу їх кристалізації. Перехідні елементи у складі зразка впливають на магнітні властивості аморфних і нанокристалізованих сплавів на основі заліза [51, 52]. Так, додавання Nb в АМС Fe–Si–B–Nb змінює процес первинної кристалізації, який характерний для АМС Fe_{77.5}Si_{13.5}B₉ на евтектичний тип кристалізації для АМС Fe_{74.5}Si_{13.5}B₉Nb₃. Легування Nb також збільшує енергію активації кристалізації з 376 кДж/моль до 421 кДж/моль [41].

Механізми кристалізації можна кількісно оцінити за кінетичними моделями (Кіссінджера, Озави, Матусіта, Августа-Беннетта тощо) та експериментально методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Крім того, за допомогою кінетичних моделей можна визначити енергії активації кристалізації, експоненти Аврамі, механізми росту, константу швидкості реакції та частотний фактор [53]. Метод Кіссінджера використовується для визначення енергії активації реакції, коли температура піків не може бути точно оцінена через накладання теплових ефектів. Показник Аврамі і механізми росту можна визначити використовуючи модель Матусіти. Наприклад, кристалізація магнітних АМС, таких як

$(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{73.5}\text{Ag}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$, і $\text{Fe}_{75}\text{Si}_9\text{B}_{16}$ проходить у дві стадії, а механізм росту кристалів контролюється дифузією [52].

Термічну стабільність та кінетику кристалізації таких АМС на основі Fe як $\{[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\}_{99.5}\text{Cu}_{0.5}$, $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$, [54], $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ [55], $\text{Fe}_{78}\text{Zr}_7\text{B}_{15}$ [56] оцінено ДСК методом і розрахована за різними кінетичними моделями. Серед таких сплавів досліджують АМС, які містять рідкісноземельні елементи. Зокрема, у роботі [57] досліджено термічну стабільність та кристалізацію АМС $(\text{Fe}_{0.75-x}\text{Dy}_x\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05})_{96}\text{Nb}_4$ ($x = 0-0,07$). Термічну стабільність АМС $(\text{Fe}_{0.75-x}\text{Dy}_x\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05})_{96}\text{Nb}_4$ та енергію активації процесу нанокристалізації збільшували шляхом додавання невеликої кількості Dy ($x = 0-0,07$). Проте, додавання більшої кількості Dy, можна обмежити кристалізацію $\alpha\text{-Fe}$ і змінити первинну кристалічну фазу з Fe_{23}B_6 на фази $\text{DyFe}_{11}\text{Si}$ і DyFe_3 .

Досліджено також вплив композиційного складу сплаву на процес кристалізації АМС $\text{Fe}_{75-x}\text{Nb}_{10}\text{B}_{15+x}$ [58, 59]. У випадку аморфних сплавів $\text{Fe}_{65}\text{Nb}_{10}\text{B}_{25}$ та $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ простежується трьохстадійний процес кристалізації, а сплаву $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_{10}\text{B}_{15}$ – чотирьохстадійний процес кристалізації (рис. 1.5).

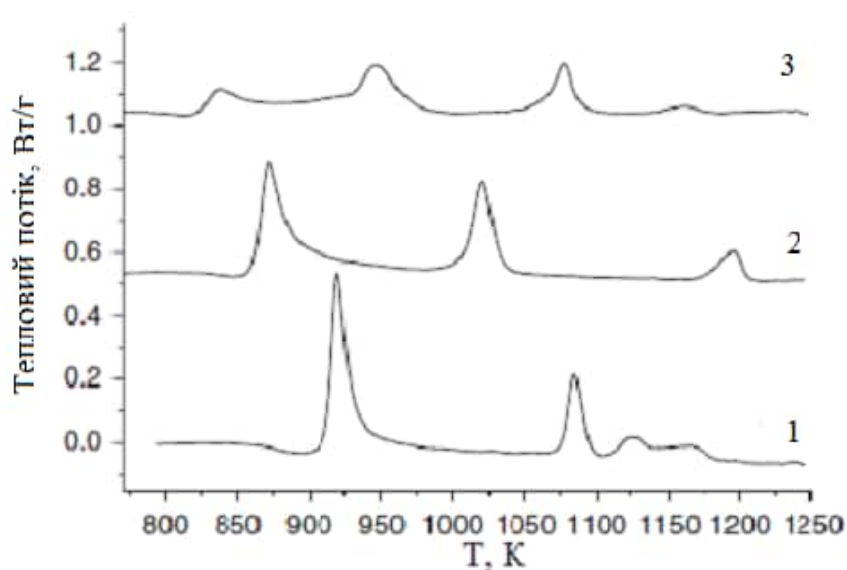


Рис. 1.5 ДСК-криві сплавів: 1 – $\text{Fe}_{65}\text{Nb}_{10}\text{B}_{25}$, 2 – $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$, 3 – $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_{10}\text{B}_{15}$ [58]

Унаслідок нагріву сплавів із швидкістю 10 К/хв до $T = 990$ К, тобто після першого етапу кристалізації для АМС $\text{Fe}_{65}\text{Nb}_{10}\text{B}_{25}$ і $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ та першої і другої стадії кристалізації сплаву $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_{10}\text{B}_{15}$ встановлено, що під час першого етапу кристалізації сплавів $\text{Fe}_{65}\text{Nb}_{10}\text{B}_{25}$ і $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ виділяється Fe_{23}B_6 , а у випадку сплаву $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_{10}\text{B}_{15}$ першою кристалічною фазою є $\alpha\text{-Fe}$. Крім того, процес кристалізації сплаву $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_{10}\text{B}_{15}$ відбувається у два етапи без отримання значної кількості Fe_{23}B_6 . Ці явища гальмують осадження наступної фази Fe_3B у сплаві $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_{10}\text{B}_{15}$ до вищих температур. У двох інших сплавах $\text{Fe}_{65}\text{Nb}_{10}\text{B}_{25}$ і $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$, цей вплив зберігається, але виражений слабше [58, 59].

У роботі [60] показано, що кристалізація АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}$, Gd , Tb та Dy) проходить двостадійно. Легування рідкісноземельним елементом RE викликає уповільнення процесів дифузії і веде до підвищення температури первинної кристалізації та прискорює нуклеацію наноструктур $\alpha\text{-Fe}$ і Fe_{23}B_6 із середнім розміром кристалітів 15–19 нм. У роботі [18] показано, що перша стадія кристалізації сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ відповідає 730 К при швидкості нагріву 10 К/хв, а збільшення вмісту Nb до 8 ат. % у сплаві $\text{Fe}_{86-x}\text{Nb}_x\text{B}_{14}$ зміщує первинну кристалізацію до вищих температур ~ 90 К. Легування Y сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ підвищує температуру первинної кристалізації ~ 85 К [60].

Таким чином, змінюючи елементний та кількісний склад аморфних сплавів, а також контролюючи процес термічної модифікації можна змінювати фізико-хімічні властивості АМС, зокрема термічну стабільність.

1.2.4 Антикоровійна тривкість різнолегованих АМС

Аморфні сплави досить сильно відрізняються фізичними і хімічними властивостями від кристалічних сплавів. Так, наприклад, аморфні сплави часто виявляють високу корозійну тривкість [61, 62], яка може бути спричинена хімічною і структурною однорідністю, тобто відсутністю кристалографічних дефектів, таких як зерна, межі зерен, другої фази

елементів, дислокації або розшарування, які більш реакційноздатні до хімічної взаємодії [1, 3]. Електрохімічні властивості АМС залежать не тільки від їхнього елементного складу, але і від структурного стану поверхні. Висока корозійна тривкість аморфних сплавів є наслідком зміни електронної будови атомів при їхньому переході від кристалічного до аморфного стану. Аморфізація сплавів супроводжується підвищенням електрохімічної активності поверхні із швидким утворенням щільних плівок оксидів, що забезпечують високі антикорозійні властивості [63].

Початково великий інтерес до корозійної стійкості аморфних сплавів ініціювали роботи Хасімото і його колег, які показали дуже високу корозійну стійкість Fe-основних сплавів, що містять хром, у розчині соляної кислоти. Результати корозійних випробувань аморфного сплаву Fe-10Cr-13P-7C і кристалічної нержавіючої сталі типу 304 показали, що аморфний сплав Fe-10Cr-13P-7C не значно кородує навіть у 1 М розчині HCl, в той час як швидкість корозії нержавіючої сталі типу 304 помітно вища і активізується зі збільшенням концентрації HCl. Аморфний сплав Fe-10Cr-13P-7C самочинно пасивується у розчині HCl, а анодна поляризація цього сплаву не викликає точкової корозії [64].

Аморфні сплави метал-металоїд, які не містять, крім основного металу, інших металічних компонентів, зазвичай володіють вищою швидкістю корозії у порівнянні з чистим кристалічним металом, який використовується у цих аморфних сплавах як матриця. Легування аморфного сплаву типу «метал-металоїд» другим металічним елементом знижує їх швидкість корозії. Величина цього гальмування швидкості корозії залежить від легуючого металу (рис. 1.6) [65].

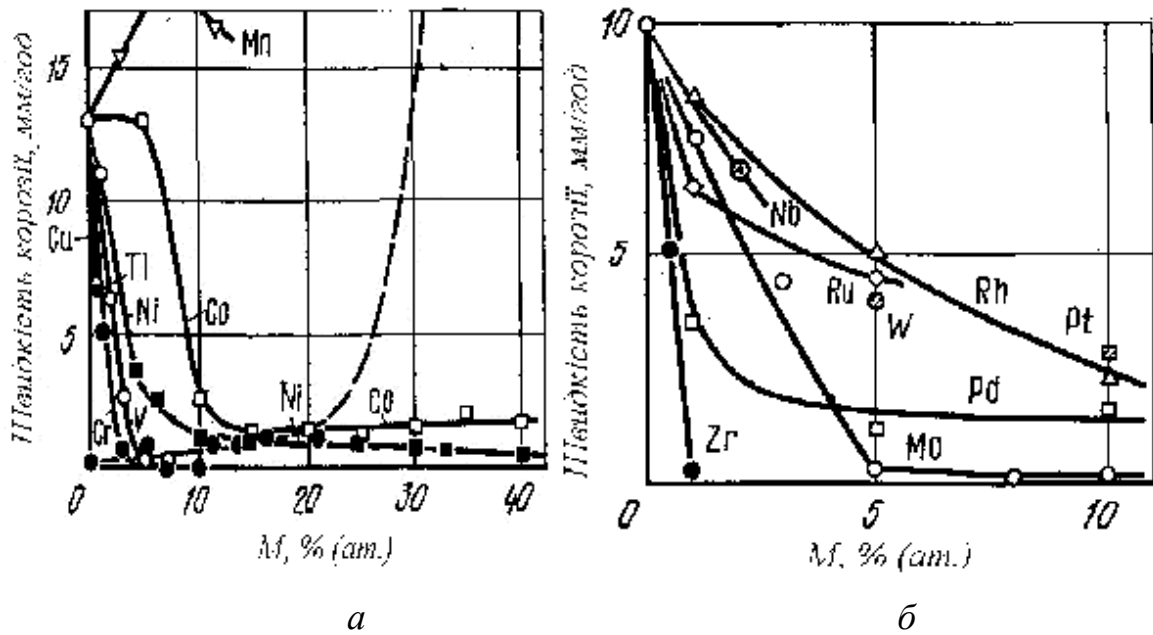


Рис. 1.6 Вплив легуючих елементів (M) на швидкість корозії аморфних сплавів Fe-M-13P-7C в 0,01 н водних розчинах HCl (а) та H₂SO₄ (б) при T=30 °C (елементи M вказані на рисунку) [27]

Корозійна поведінка багатьох легованих аморфних сплавів на основі Fe широко вивчена [66–68]. Так, у системі Fe-Cu-Nb-Si-B, зі складами Fe_{77.5}Cu₁Nb₃Si_{2.5}B₁₆, Fe₇₄Cu₁Nb₃Si_{13.5}B_{8.5}, Fe₇₃Cu₁Nb₃Si_{15.5}B_{7.5} і Fe₇₃Cu₁Nb₃Si_{16.5}B_{6.5} збільшення вмісту Si збільшило стійкість до корозії, як для аморфних так і нанокристалічних станів [69]. Але для цієї і для багатьох інших систем, як, наприклад, для сплавів Fe₈₄Nb₇B₉, Fe₈₄Zr₇B₉ і Fe₈₃Zr_{3.5}Nb_{3.5}B₉Cu₁ [70] чи Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄ [5] наявність кристалічних фаз завжди зменшувала корозійну тривкість. Корозійні властивості аморфних сплавів на основі Fe сильно залежать від складу сплаву. Так присутність хрому в цих сплавах має великий позитивний вплив на корозійну тривкість через утворення стійкої пасивної плівки, забезпечуючи розширене пасиваційне плато [1]. Сплави, що містять Cr, Nb і Mo в цілому володіють поліпшеними антикорозійними властивостями, які обумовлені спонтанною пасивацією сплавів. Порівняння властивостей корозії для сплавів Fe₆₈B₂₀Cr₁₂, Fe_{67.7}B₂₀Cr₁₂Mo_{0.3}, Fe_{67.7}B₂₀Cr₁₂Nb_{0.3} і Fe_{67.7}B₂₀Cr₁₂Nb_{0.15}Mo_{0.15} показало, що

присутність навіть малих кількостей (0,6 ат. %) Mo і / або Nb збільшує опір до рівномірної корозії і стійкість до виразкової корозії, яка додатково посилюється в присутності обох елементів [71]. Для підвищення корозійної тривкості сплави Fe-B-Mo-Gd легують оптимальними кількостями Cr [72]. Порівняння корозійної тривкості сплавів [73] $Fe_{72}B_{25}Mo_3$, $Fe_{67}B_{24}Mo_3Gd_{1.0}Cr_5$, $Fe_{62}B_{24.5}Mo_3Gd_{0.5}Cr_{10}$, $Fe_{62}B_{24}Mo_3Gd_{1.0}Cr_{10}$, $Fe_{52}B_{24}Mo_3Gd_{1.0}Cr_{20}$ показало, що корозійна тривкість аморфних стрічок може бути помітно покращена легуванням Cr (до 20 ат. %). Із збільшенням вмісту Cr у стрічці, при збільшенні потенціалу корозії густина струму корозії зменшується (рис. 1.7).

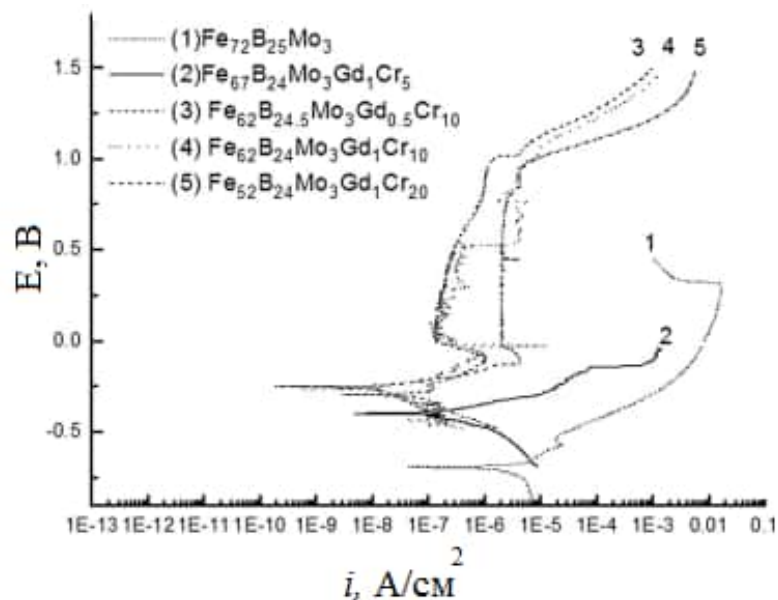


Рис. 1.7 Поляризаційні криві АМС з вмістом Cr до 20 ат. % у 3,5 % розчині NaCl [73]

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 [74]. Хімічна активність рідкісноземельних елементів особливо помітна при підвищених температурах. При нагріванні у атмосфері кисню метали легко реагують, утворюючи оксиди: R_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 (тільки Sc і Y за

допомогою утворення захисної оксидної плівки є стійкими на повітрі, навіть при нагріванні до 1000 °С). Рідкоземельні метали частіше проявляють ступінь окиснення +3. Через це найбільш характерними є оксиди R_2O_3 – тверді, міцні і тугоплавкі сполуки. Будучи основними оксидами, вони взаємодіючи з водою утворюють основи – $R(OH)_3$. Гідроксиди рідкоземельних металів малорозчинні у воді, адгезивні і сприяють захисту поверхні [75].

Морфологія поверхні АМС також безпосередньо впливає на їх корозійні властивості. У роботі [76] наведені результати досліджень аморфних стрічок $Fe_{84}Mo_2B_8Si_2P_4$. Морфологію поверхні вихідних та відпалених при $T = 593$ К сплавів оцінено методом атомно-силової мікроскопії (рис. 1.8). Значення параметрів середньої шорсткості до і після відпалу становить $\sim 0,04$ та $\sim 0,02$ 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 сильно залежить від якості поверхні матеріалу, то можна зробити висновок, що збільшення стійкості до корозії обумовлена покращенням гладкості поверхні та композиційної однорідності.

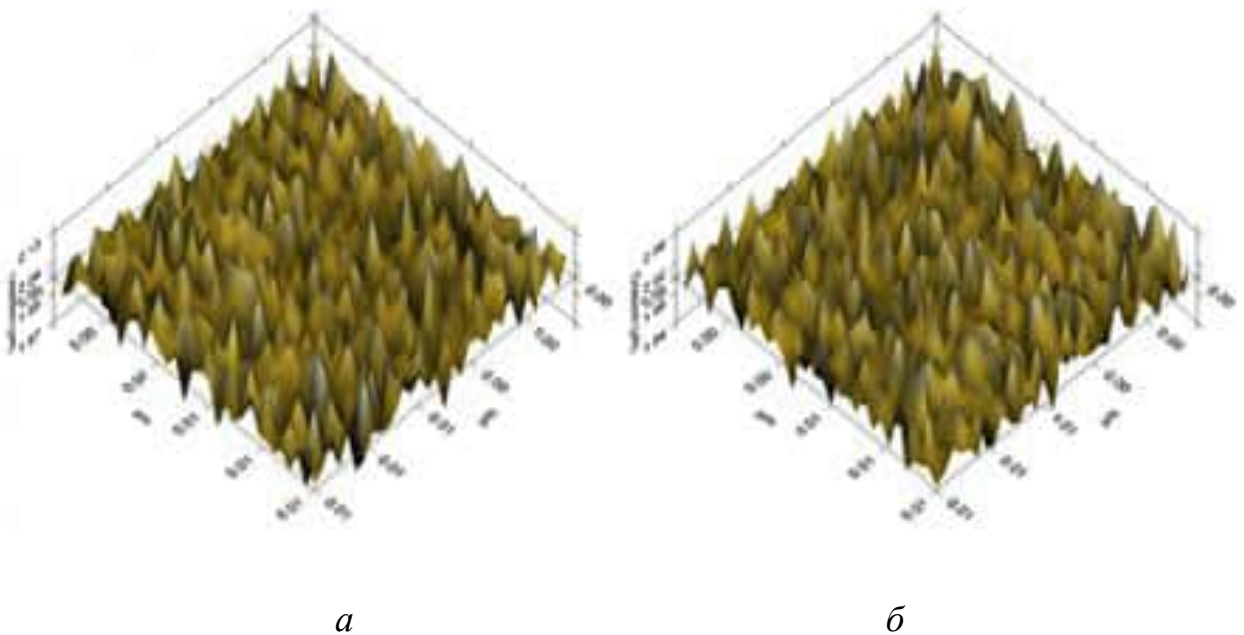


Рис. 1.8 АСМ-зображення поверхні АМС $Fe_{84}Mo_2B_8Si_2P_4$: а – вихідна; б – відпалена при 593 К протягом 600 с [76]

У статті [77] досліджено вплив морфології поверхні та хімічного складу поверхневих шарів вихідних і відпалених $\text{Fe}_{76.1}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{3.0}\text{Si}_{13.8}\text{B}_{6.1}$ сплавів на їхню електрохімічну поведінку у нейтральному розчині боратного буфера, і 1 М водному розчині H_2SO_4 . Показано, що утворення щільної оксидної плівки в процесі загартування і відпалу призводить до самостійної пасивації поверхні стрічки у буферному розчині. Захисні властивості плівки покращуються зі зменшенням зерен, що утворюють у процесі термічної обробки як на поверхні, так і в аморфній матриці сплавів, а також за рахунок підвищення однорідності поверхні. Встановлено, що процес пасивації в обох розчинах відбувається легше при збільшенні концентрації кремнію у поверхневих шарах аморфних стрічок.

1.2.5 Електрокаталітичні властивості АМС у реакціях виділення водню

Аморфні і нанокристалічні металеві сплави є перспективними матеріалами для реакцій виділення водню з лужних водних розчинів, оскільки вони володіють підвищеною стійкістю до корозії і достатньо доброю каталітичною активністю [78, 79]. Механізм реакцій виділення водню у лужних середовищах складається з наступних трьох [80–86]:

1) Електровідновлення молекул води до адсорбованого атома водню та гідроксидного іону; Також відома як реакція Фольмера, (Реакція (1.1));

2) Електровідновлення молекул води на адсорбованих ділянках водню для отримання іонів водню та гідроксидів, також відома як реакція Гейровського (електрохімічна десорбція водню), (Реакція (1.2));

3) Хімічна десорбція водню; також відома як реакція Тафеля, (Реакція (1.3)).



де M – електродний матеріал; $\text{MH}_{\text{адс}}$ – водень, адсорбований на активному місці поверхні електроду.

Реакції виділення водню у кислих середовищах протікає відповідно до наступного механізму:



Адсорбований атом водню ($MH_{\text{адс}}$) відіграє ключову роль у механізмі та кінетиці реакцій виділення водню. Обидва механізми Фольмера-Гейровського або Фольмера-Тафеля вимагають формування, а потім розщеплення зв'язку $MH_{\text{адс}}$. Отже, швидкість реакції виділення водню визначається силою адсорбції протонів з поверхнею металу [87]. Активність електрокаталітичних матеріалів, звичайно, покращують або за допомогою синергетичного ефекту електрокаталітичних компонентів сплаву, або збільшенням площі поверхні електрода [80, 88–91]. У роботі [92] показані каталітичні властивості сплавів $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$, $Co_{66}Fe_4Si_{16}B_{12}Mo_2$, $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$, $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ і $Zr_{73.22}Ti_{19.71}Cu_{1.24}Fe_{5.83}$ для реакцій виділення водню. Дані сплави досліджувались при різних обробках: полірування, кислотне травлення, анодне окиснення. Найменш стійкий до корозії сплав $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$, проявив найбільшу активність виділення водню як у відполірованому стані, так і при незначній попередній поверхневій обробці. Найбільш корозійностійкий сплав, $Zr_{73.22}Ti_{19.71}Cu_{1.24}Fe_{5.83}$, проявив найменшу електрокаталітичну активність виділення водню 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 $Zr_{73.22}Ti_{19.71}Cu_{1.24}Fe_{5.83}$. Однак переважно кислотна обробка сплавів $Co_{66}Fe_4Si_{16}B_{12}Mo_2$ і $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ була ефективнішою для виділення водню і не впливала на корозійні властивості цих сплавів. За допомогою СЕМ-досліджень встановлено, що після кислотної обробки (1 М HF / 1 М HNO₃) сплаву $Co_{66}Fe_4Si_{16}B_{12}Mo_2$

протягом 1 хв шорсткість поверхні збільшується. Збільшивши тривалість обробки до 10 хв отримали шорстку поверхню з тонкою пористою структурою. Очевидно, що кислотна активація поліпшила активність сплаву за рахунок збільшення його ефективної площі та, відповідно, збільшивши кількість ділянок адсорбції водню. Таким чином, пориста поверхня призводить до збільшення густини струму.

СЕМ-аналіз активованого кислотою сплаву $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ показав, що поверхня є високо шорсткою і численні дрібні порожнини утворюють пористу структуру, внаслідок цього збільшується площа поверхні електрода в порівнянні з відполірованою поверхнею цього сплаву. Збільшення шорсткості даного сплаву є результатом селективного розчинення P із сплаву. Отже, пориста структура сплаву $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ спричиняє більшу активність виділення водню.

Каталітичні властивості АМС залежно від їхнього складу також можна покращувати, за рахунок їхнього структурування [8]. У роботі [93] показано вплив термічної обробки сплаву $\text{Ni}_{86.2}\text{P}_{13.8}$ на його електрокаталітичні властивості у реакціях виділення водню. Відпал АМС $\text{Ni}_{86.2}\text{P}_{13.8}$ при $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год змінює морфологію поверхні, зокрема збільшує параметри шорсткості поверхні (рис. 1.9).

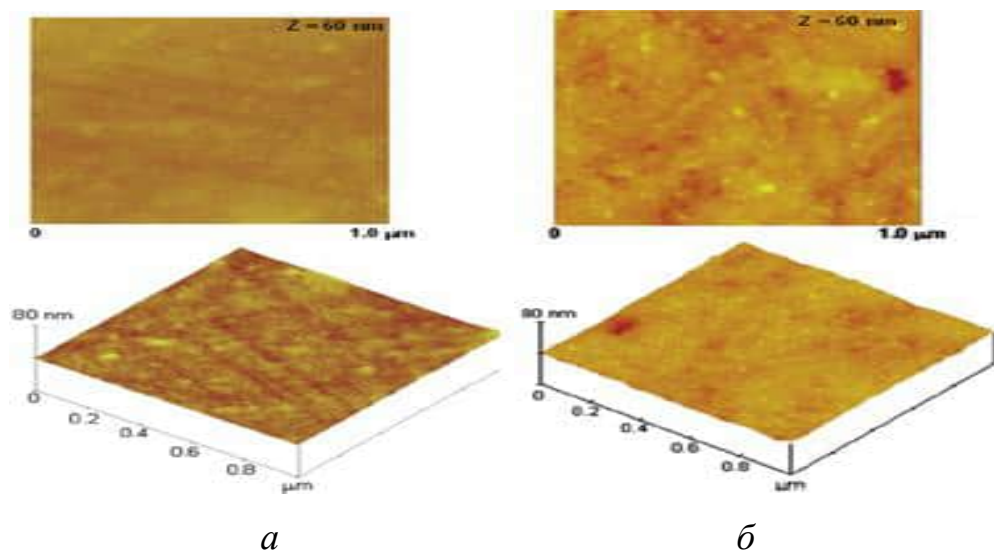


Рис. 1.9 АСМ-зображення поверхні вихідного (а) та відпаленого при $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год (б) сплаву $\text{Ni}_{86.2}\text{P}_{13.8}$ [93]

Таким чином, зміна характеристик поверхні $\text{Ni}_{86.2}\text{P}_{13.8}$ внаслідок термічної обробки зумовлює підвищення електроактивності цього сплаву для реакцій виділення водню порівняно з невідпаленими зразками.

1.2.6 Магнітні властивості АМС

Аморфні та нанокристалічні сплави використовують як м'які магнітні матеріали завдяки низькій коерцитивній силі (H_c), високій магнітній проникності (μ), високій індукції насичення та малих втрат при перенамагнічуванні [76].

У роботі [94] досліджено магнітні властивості АМС $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11.5}\text{B}_{11.5}$. Встановлено, що коерцитивна сила аморфного сплаву має величину близько 200 А/м, що відповідає середнім значенням коерцитивної сили магнітом'яких матеріалів. У результаті кристалізації після нагрівання до 1040 К значення коерцитивної сили досягає $30 \cdot 10^3$ А/м. Під час нагрівання сплаву простежується закономірне для феромагнетиків зниження намагніченості, котре набуває характеру різкого падіння при наближенні до температури Кюрі (рис 1.10). Під час нагрівання аморфного сплаву нульового значення намагніченість не досягає, – процеси кристалізації, перша стадія котрих починається в області температури магнітного перетворення, зі збільшенням температури викликають, відповідно, зростання намагніченості.

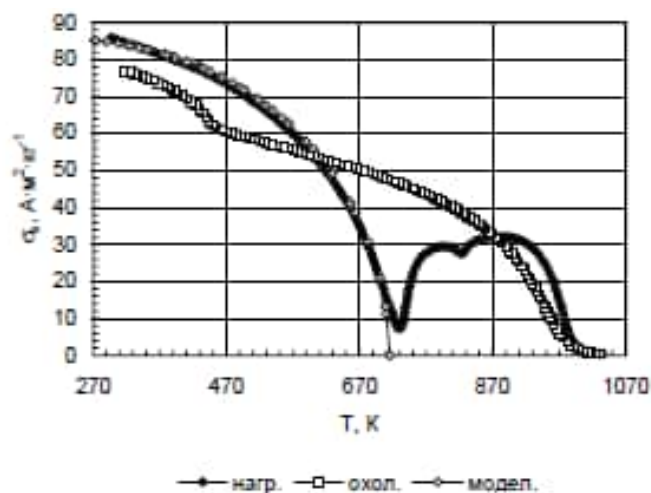


Рис. 1.10 Температурні залежності питомої намагніченості насичення аморфного сплаву $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11.5}\text{B}_{11.5}$ [94]

М'які магнітні властивості аморфних сплавів можна значно підвищити шляхом термічного відпалу [95, 96]. Вдосконалення магнітних властивостей залізних АМС зазвичай пояснюється магнітними взаємодіями між вже утвореними наночастинками заліза. Мікроструктура з α -Fe випадково-орієнтованими наночастинками, вбудованими в аморфну матрицю, усереднює магнітну анізотропію і викликає покращення м'яких магнітних властивостей аморфних сплавів.

Наприклад, магнітну проникність можна збільшувати більше, ніж у 30 разів внаслідок відпалу [97]. У роботі [98] досліджено магнітні властивості аморфного і нанокристалічного Fe-Cu-Nb-Si-B сплавів. Температурний відпал при 733 К сплаву $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ дозволяє одержувати нанокристалічні матеріали, що мають м'які магнітні властивості. Магнітні властивості сплаву $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, відпаленого при 733 К, залежать від тривалості відпалу. Зокрема початкова магнітна сприйнятливність даного сплаву зростає при збільшенні тривалості відпалу від 0,5 год до 14 год при $T = 733$ К. У роботі [99] описані магнітні властивості $(\text{Fe}_{80}\text{Nb}_6\text{B}_{14})_{1-x}\text{M}_x$ (де $M = \text{Ni}, \text{Ag}, \text{Gd}, \text{Tb}$ і $x = 0,08, 0,16, 0,32$) нанокристалічних сплавів із середнім діаметром кристалітів від приблизно 10 нм до 30 нм. Фазова ідентифікація виявила утворення потрійних $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ та бінарних фаз REFe_2 залежно від складу сплаву. 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 $x = 0,32$, відповідно. При додаванні Ni ця величина зменшується з збільшенням x завдяки появі Fe-Ni фаз. У роботі [100] продовжено дослідження магнітних властивостей сплаву $(\text{Fe}_{80}\text{Nb}_6\text{B}_{14})_{1-x}\text{Tb}_x$ ($x = 0,04, 0,09, 0,12, 0,16$) та з термомагнітних кривих (рис. 1.11) встановлено, що сплави є метастабільними і кристалізуються при температурі вище 650 К (швидкість нагріву 5 К/хв). Крім того, спостереження збільшення намагніченості (зі збільшенням температури до 500 К) наводить на думку про існування блокувальних ефектів магнітних моментів, які можна пояснити

локальною магнітокристалічною анізотропією та кристалічною дисорієнтацією, утвореною методом синтезу зразків.

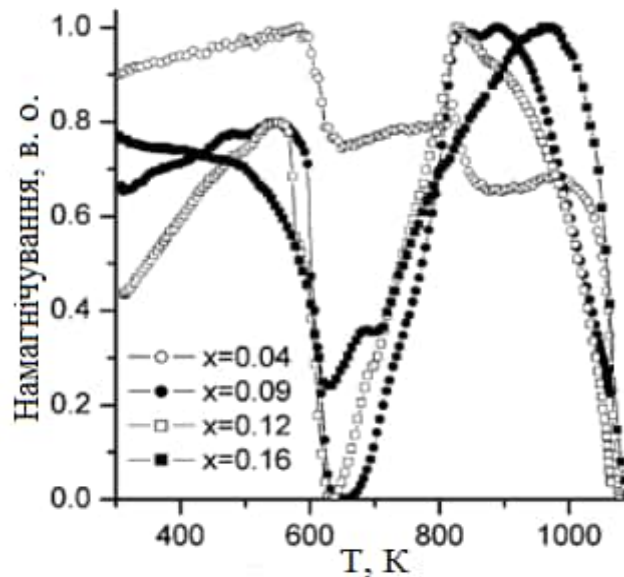


Рис. 1.11 Залежність намагнічування від температури $(\text{Fe}_{80}\text{Nb}_6\text{B}_{14})_{1-x}\text{Tb}_x$ АМС, при різних відношеннях компонентів ($x = 0,04, 0,09, 0,12, 0,16$) [100]

Топологія поверхні аморфних сплавів також впливає на їхні магнітні властивості, зокрема у статті [101] досліджено вплив мікроструктурних і поверхневих морфологічних змін внаслідок відпалу при $T = 540\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв на магнітом'які властивості сплавів $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$) (табл. 1.2). З одержаних результатів виявлено, що додавання Cr злегка знижувало середній розмір зерен $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ фази. Процес нанокристалізації починається на поверхні сплаву, а потім поширюється в об'єм матеріалу.

Таблиця 1.2 Магнітні характеристики вихідних та відпалених при $T = 540\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв сплавів [101]

Зразок	Вихідні			Відпалені		
	μ_i	μ_{max}	H_c (Ое)	μ_i	μ_{max}	H_c (Ое)
$x = 1$	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

Результати АСМ досліджень свідчать про варіацію морфології поверхні, густини і розмірів виступів вздовж площини стрічки через мікроструктурні зміни, спричинені термічним відпалом та різним вмістом Cr (рис. 1.12).

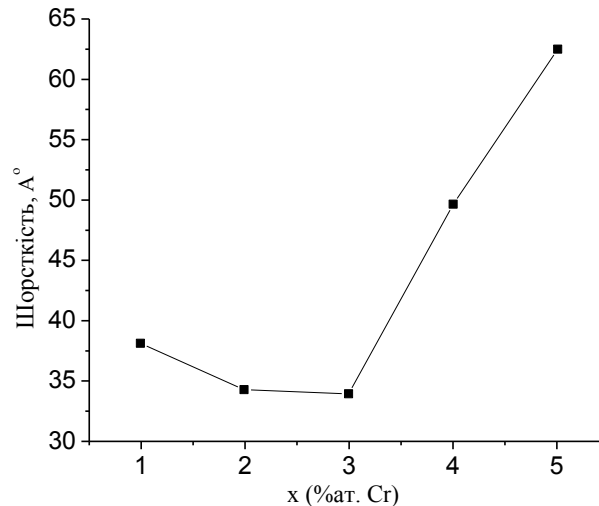


Рис. 1.12 Шорсткість поверхні сплавів $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$) відпалених при $T = 540^\circ\text{C}$ протягом 30 хв [101]

Таким чином, магнітні властивості нанокристалізованих зразків помітно покращилися внаслідок правильної термічної обробки. Зокрема збільшення магнітної проникності і зменшення коерцитивності, яке, ймовірно, пов'язано з утворенням нанорозмірної фази.

1.2.7 Механічні властивості АМС

Аморфні сплави володіють цінним комплексом механічних властивостей. Перш за все їх особливістю є поєднання високої твердості та міцності. При цьому важливим фактором є хімічний склад, оскільки твердість збільшується в ряду металоїдів P, Si, C, B, доданих у сплав як аморфізаторів [102].

Відомо, що АМС характеризуються лінійною залежністю між твердістю та міцністю, модулем пружності, межею текучості (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, яке і призводить до збільшення вільного об'єму і до зменшення середньої сили взаємодії між атомами [103].

Структура та властивості АМС залежать від параметрів способу отримання аморфних сплавів [104], зокрема від швидкості охолодження [105]. Наприклад, у роботі [106] показано вплив швидкості охолодження на структурну поведінку АМС $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{21}\text{Ga}_4$. Синтез сплавів даного складу, при високій швидкості барабану ($\sim 44, 36$ та 29 м/с), призводить до утворення наноаморфних доменів у склоподібній фазі, в той час синтез зразків цього складу при відносно нижчих швидкостях барабану (~ 22 і 15 м/с), зумовлює утворення нанокристалічних фаз розміром $25\text{--}120$ нм у сплаві. Комбіновані ефекти мікроструктурних особливостей призводять до вищої твердості зразків, синтезованих при меншій швидкості обертання барабану (мікротвердість $2,12, 2,04$ та $1,93$ ГПа при навантаженні 100 г для АМС $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{21}\text{Ga}_4$, синтезованого при швидкостях барабану ~ 15 і 22 м/с відповідно), ніж синтезовані при більшій швидкості обертання барабану (мікротвердість $2,40$ та $2,20$ ГПа при навантаженні 100 г для АМС $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{21}\text{Ga}_4$, синтезованого при швидкостях барабану $\sim 29, 36$ і 44 м/с відповідно), рис. 1.13. Стрічки, синтезовані при 44 м/с, сприяють утворенню зсувних смуг і мають найвищу щільність зсувної зони. На підставі даного дослідження можна стверджувати, що швидкість обертання барабану, яка використовується під час утворення АМС, є параметром впливу, який може бути налаштований для зміни мікроструктури і, отже, механічних властивостей сплаву $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{21}\text{Ga}_4$.

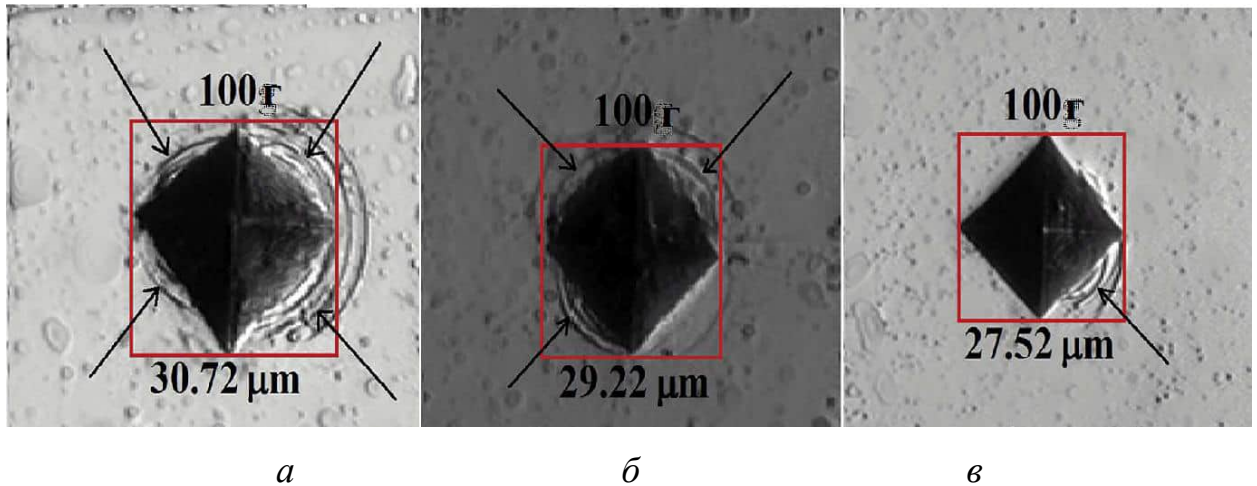


Рис. 1.13 Відбитки пірамідки утворені за методом Вікерса для сплаву $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{21}\text{Ga}_4$ синтезованого при різних швидкостях охолодження: *a* – 44 м/с, *б* – 29 м/с, *в* – 15 м/с [106]

У [37] досліджено механічні властивості контактної та зовнішньої поверхні АМС $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Nb}_1\text{Cu}_1\text{B}_5$. На рис. 1.14 показано поверхню досліджуваного АМС.

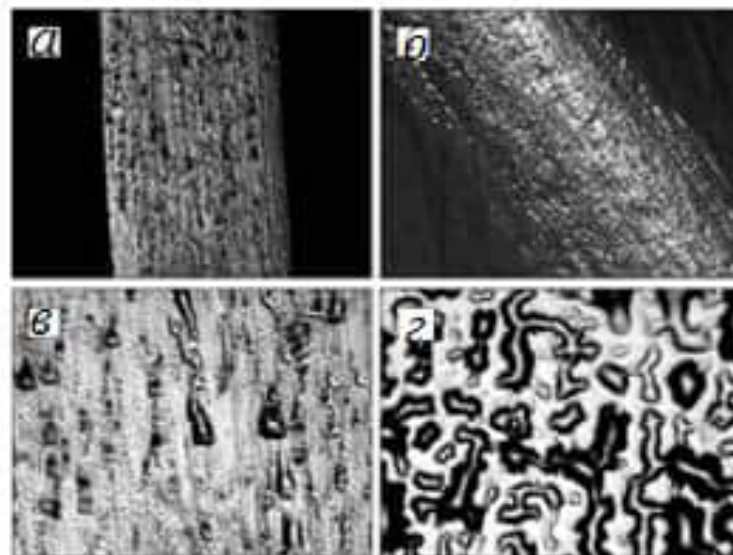


Рис. 1.14 Поверхні стрічки АМС $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Nb}_1\text{Cu}_1\text{B}_5$ отриманого методом гартування з рідкого стану: *a, в* – зовнішня; *б, г* – контактна [37]

На підставі отриманих результатів розраховано середнє значення мікротвердості обох поверхонь стрічкового сплаву. Значення мікротвердості

контактної поверхні є набагато вищим, ніж зовнішньої. У таблиці 1.3 наведено результати вимірювань мікротвердості.

Таблиця 1.3 Мікротвердість сплаву $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Nb}_1\text{Cu}_1\text{B}_5$ [37]

Поверхня	Номер вимірювання					Середнє з-ння $\Sigma/5$
	1	2	3	4	5	
контактна	484	442	477	473	520	479
зовнішня	344	337	301	304	330	323

Причиною таких відмінностей мікротвердості є процес виробництва стрічки, протягом якого розплавлений метал швидко охолоджують на мідному барабані. Прямий контакт розплавленого металу з мідним барабаном призводить до швидкого охолодження рідкого металу та утворення верхнього шару, який збільшує мікротвердість контактної поверхні стрічки. Такі матеріали у вигляді стрічок з різними механічними властивостями, що залежать від поверхні стрічки, практично, вже використовуються у багатьох видах промисловості: медицина, енергетика, спорт тощо. Подібні результати отримали автори роботи [35], які визначали мікротвердість для обох поверхонь аморфного сплаву $\text{Co}_{22}\text{Y}_{54}\text{Al}_{24}$. Для даного сплаву мікротвердість контактної поверхні є більша порівняно з зовнішньою, що теж пояснюється технологічним процесом отримання аморфних сплавів.

Відомо, що аморфно-нанокристалічний стан характеризується високою міцністю, яка істотно перевищує міцність аморфного чи кристалічного станів. Так, для сплавів, які наведено в таблиці 1.4, бачимо що мікротвердість даних матеріалів збільшилася на 14–25 % у порівнянні з початковим аморфним станом. Аналізуючи ці результати можна зробити висновок, що збільшення величини мікротвердості пояснюється зростанням заморожених центрів кристалізації, а отже збільшенням частки кристалічної фази у зразках та формуванням аморфно-нанокристалічного стану [107].

Таблиця 1.4 Значення мікротвердості вихідних аморфних сплавів та сплавів після проведеної термообробки [107]

Склад аморфного сплаву	H , кг/мм ²		Відносна зміна мікротвердості $(H_g - H_0)/H_0$, %
	H_0 вихідний сплав	H_0 сплав після 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

У статті [108] досліджено зміну механічних властивостей сплаву Fe₈₄Nb₇B₉ від температури. Термообробка цього сплаву в інтервалі температур 300÷700 °С передбачає двостадійний процес кристалізації та веде до змін механічних властивостей стрічок. Під час процесу відпалу в інтервалі температур від 300 °С 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 під час якої утворюються кристали фази α -Fe. У діапазоні температур від 550 °С до 600 °С існує структура, що складається з кристалічної фази α -Fe та міжкристалічної аморфної фази, що зумовлює помітне зниження механічних властивостей. Відпал при температурі вище 600 °С передбачає другу стадію кристалізації. Цей етап характеризується одночасною кристалізацією декількох фаз, ідентифікованих як FeB, Fe₂B, Fe₂Nb. Цей етап кристалізації зумовлює втрату механічних властивостей. Морфологія тріщин стрічок має крихкий міжкристалічний характер, що вказує на високу дисперсію структури, отриману в результаті процесу кристалізації фаз (рис 1.15).

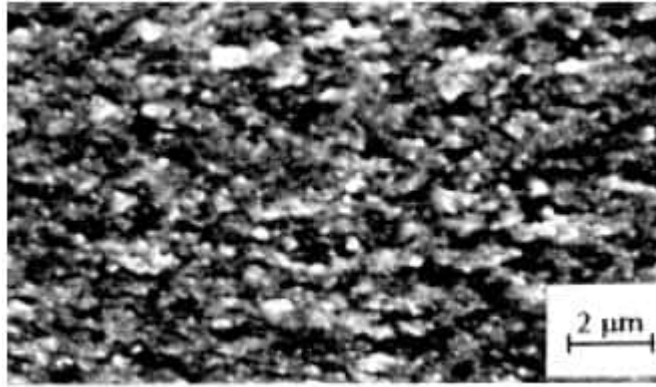


Рис. 1.15 СЕМ зображення поверхні тріщини $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ стрічок після випробування на розтягнення – температура відпалу $650\text{ }^\circ\text{C}$ / 1 год [108]

У роботі [109] досліджено механічні властивості аморфного сплаву $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_5\text{Ti}_5$. Показано, що зі збільшенням температури відпалу АМС мікротвердість зменшується, зокрема для цього сплаву в аморфному сплаві становить 522 Нv.

Авторами [110] досліджено механічні властивості аморфних стрічок $\text{Fe}_{73}\text{Ti}_5\text{Y}_3\text{B}_{19}$, $\text{Fe}_{73}\text{Co}_5\text{Y}_3\text{B}_{19}$, а також порівняно ці властивості для контактної та зовнішньої поверхонь цих сплавів. У даному випадку теж підтверджується закономірність, що для АМС $\text{Fe}_{73}\text{Ti}_5\text{Y}_3\text{B}_{19}$ значення мікротвердості контактної поверхні є більшими, ніж зовнішньої поверхні. Однак, значення мікротвердості зовнішньої поверхні сплаву $\text{Fe}_{73}\text{Co}_5\text{Y}_3\text{B}_{19}$ є більшим у порівнянні з мікротвердістю контактної поверхні. Це пояснюють утворенням підповерхневого шару на зовнішньому боці стрічки. Порівнюючи механічні властивості обох сплавів, встановлено, що сплав легований Со має більшу мікротвердість, ніж АМС $\text{Fe}_{73}\text{Ti}_5\text{Y}_3\text{B}_{19}$.

Мікротвердість аморфних сплавів $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{10}\text{Y}_8\text{Nb}_1\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{10}\text{Y}_8\text{W}_1\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{10}\text{Y}_8\text{Mo}_1\text{B}_{20}$ за методом Вікерса становить 1185, 1214, 1180 Нv, відповідно при навантаженні 100 г. На цій підставі можна стверджувати, що додавання W істотно підвищує такі механічні властивості як мікротвердість [111].

Наногеометрія поверхні суттєво змінюється внаслідок механічних деформацій аморфних матеріалів. Так, для крихкої аморфної стрічки $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ [112] методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) досліджена морфологія поверхні внаслідок її розтягу. Під час розтягування аморфної стрічки формуються порожнини з нанорозмірною структурою, які є характерними у морфології поверхні аморфного матеріалу внаслідок деформації (рис. 1.16). Відстань смуг розтягу становить близько 150 нм і шорсткість поперечної поверхні становить приблизно кілька десятків нанометрів.

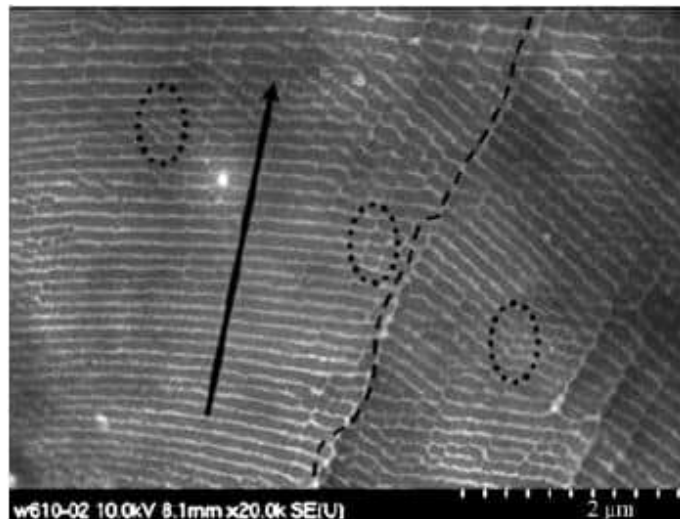


Рис. 1.16 СЕМ-зображення, де видно періодичний малюнок поблизу тріщини (стрілка вказує напрям розповсюдження тріщини) [112]

Відстань періодичних смуг в АМС $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ набагато більша, ніж у сплавах $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_5\text{Gd}_{10}$ (~ 50 нм) [113], $\text{Ni}_{42}\text{Cu}_5\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{21.5}\text{Al}_8\text{Si}_{3.5}$ (~ 60 нм) [114], $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (~ 70 нм) [115], отже, розмір відстані напливів на зламі поверхні визначається такими головними факторами: режими навантаження, склад матеріалу, механічними властивостями [112]. Штрихова лінія показує межу двох структур, ширина яких становить близько 10–100 нм. Це означає, що структури з різними орієнтаціями навряд чи можуть бути накладені разом.

Відомо, що окрім, аморфних матеріалів кристалічні сплави також легують рідкісноземельними елементами. Наприклад, авторами [116] досліджено міцнісні характеристики кристалічного сплаву легованого мікродомішками рідкісноземельних металів. Показано, що RE підвищує його міцність та пластичність, а також збільшує опірність металу крихкому руйнуванню за ударною в'язкістю та циклічною тріщиностійкістю.

1.3 Висновки з літературного огляду

З аналізу огляду літератури, можна зробити висновок, що аморфні металеві сплави на основі Феруму є цінними матеріалами з покращеними магнітними, антикорозійними та хімічними властивостями. Особливе значення у формуванні аморфної структури і як наслідок унікальних фізико-хімічних властивостей відіграє природа основного металу і легуючі добавки. Зокрема, Mn, Mo, Cr, Ni, Nb запобігають лавинній кристалізації внаслідок температурної модифікації та беруть участь у формуванні стійких захисних поверхневих шарів.

Аморфним сплавам притаманна висока корозійна стійкість у різних агресивних середовищах, збільшення якої можна досягнути зменшенням шорсткості поверхні і композиційної однорідності. Крім того, АМС є високоміцними матеріалами. Висока міцність у поєднанні з корозійною тривкістю дозволяють використовувати АМС для виробництва кабелів, що працюють у контакті з морською водою та різних виробів, умови використання яких пов'язані з впливом агресивних середовищ. Також АМС характеризуються доброю електрокаталітичною активністю, яка в поєднанні з високою корозійною тривкістю дозволяє використовувати аморфні матеріали як каталізатори окисно-відновних процесів.

Змінюючи елементний склад та зовнішню і внутрішню структуру можна отримати матеріали з особливими фізико-хімічними властивостями. Всесвітньовідомі науковці у галузі дослідження АМС такі як A. Inoue, Y. Zhang, G. Wang, а також українські науковці В. Носенко, А. Борисюк,

В. Лисов тощо досліджували структурний стан, кристалізацію, корозійну тривкість, магнітні та механічні властивості АМС на основі $3d$ -металів. Кількість досліджень властивостей сплавів легованих $4f$ -металами є обмежена у зв'язку зі складністю синтезу аморфної структури. Однак, введення у склад кристалічних сплавів невеликих кількостей RE не викликає труднощів та приводить до покращення міцнісних та корозійних характеристик.

Аналізуючи науковий досвід описаний в літературі можна передбачити зміну фізико-хімічних властивостей АМС легованих RE. Тому вивчення структурних особливостей аморфного стану, температурної та корозійної тривкості, механічної міцності, електрокаталітичної активності АМС систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ є актуальним та доцільним при пошуку нових сфер практичного використання АМС.

Метою наступних досліджень є комплексне дослідження впливу морфології поверхні та елементного складу на фізико-хімічні властивості АМС на основі заліза легованих RE.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Об'єкти досліджень

Для досліджень виготовлено п'ять аморфних сплавів: $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ у вигляді стрічок з товщиною і шириною 20–25 мкм і 3 мм, відповідно, які 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 $REFe_2$ ($RE = Y, Gd, Tb, \text{ та } Dy$) і $NbFe_2$. Чистота (мас. %) вихідних компонентів була наступною: Fe – 99,99, B – 99,96, Y – 99,96, Gd – 99,96, Tb – 99,96 та Dy – 99,96.

Формування і стабілізація аморфного стану безпосередньо залежить від атомних розмірів та електронної структури елементів, які входять у металеву композицію аморфного сплаву (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 Фізико-хімічні характеристики елементів композиційного складу АМС [117]

Елемент	Електронна конфігурація	Металічний радіус атома, нм	Умовний радіус іону, нм	Енергія іонізації, $E \rightarrow E^+$, eV
Fe	$3d^6 4s^2$	0,126	0,067	7,89
Nb	$4d^4 5s^1$	0,145	0,066	6,88
B	$2s^2 2p^1$	0,091	0,021	8,30
Y	$4d^1 5s^2$	0,181	0,097	6,22
Gd	$5d^1 6s^2$	0,179	0,115	6,16
Tb	$4f^9 6s^2$	0,177	0,106	5,85
Dy	$4f^{10} 6s^2$	0,177	0,105	5,93

2.2 Методи досліджень сплавів

2.2.1 Дифрактометричний аналіз

Дифракцію рентгенівських променів використовують найчастіше, і з допомогою цього методу отримано значну кількість структурних параметрів для неупорядкованих систем різного типу, зокрема аморфних металевих сплавів [118].

Для оцінки аморфного стану досліджуваних зразків АМС використовували рентгенографічний метод. Дифракційні картини вихідних АМС отримано на рентгенівському дифрактометрі X'Pert Philips PW 3040/60 на CuK_α -випромінюванні і лічильником X'Cellerator.

Дифракційні картини вихідних аморфних сплавів $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ отримано на дифрактометрі ДРОН-3.0М (MoK_α -випромінювання в інтервалі кутів 10° – 90° , крок $0,04^\circ$, 1 с) в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

За експериментальними даними розраховано структурні фактори (СФ) $i(s)$ і функції радіального розподілу атомів (ФРРА) $g(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$, де $\rho(r)$ – функція розподілу атомної густини.

Функція радіального розподілу атомів розраховується шляхом Фур'є-перетворення структурного фактора $i(S)$ [119]:

$$g(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty S(i(S) - 1) \sin(Sr) dS \quad (2.1)$$

$$S = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (2.2)$$

де θ – кут розсіяння рентгенівських променів;

λ – довжина хвилі рентгенівських променів.

2.2.2 Диференціальна скануюча калориметрія

Термічна обробка аморфних сплавів зумовлює кристалізацію АМС, результатом якої є утворення кристалічної фази. АМС доцільно досліджувати при різних температурах, оскільки структурні зміни визначають фізико-хімічні властивості аморфних сплавів, які залежать від температури [120].

Криві диференціальної скануючої калориметрії для 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. Отримані дані оброблені за допомогою стандартного прикладного програмного забезпечення до приладу.

Кінетичні параметри процесу кристалізації розраховано при трьох температурах: T_1 – зародження нанокристалічної (кристалічної) фази, T_2 – ріст частинок нанокристалічної (кристалічної) фази та T_3 – сталої швидкості утворення нанокристалів (кристалів) кожного максимуму на ДСК-кривих (рис. 2.1).

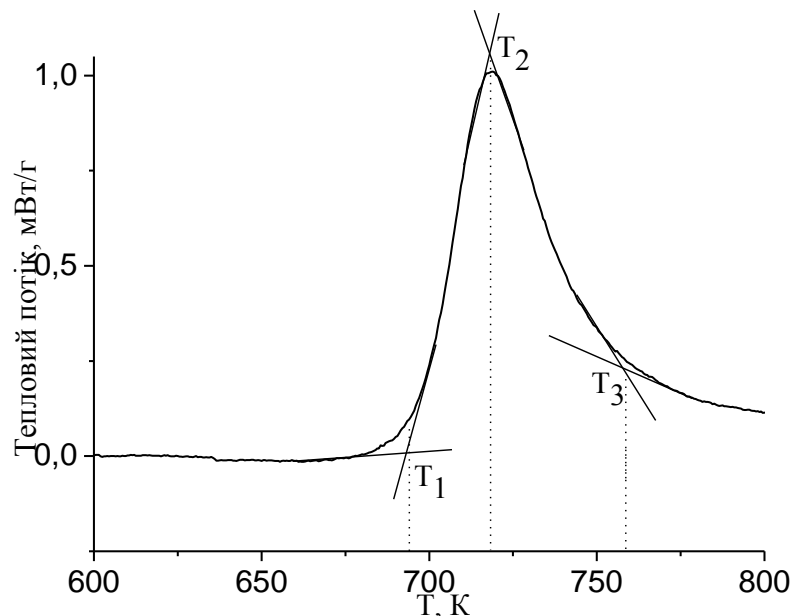


Рис. 2.1 Максимум на ДСК-кривій, з якого визначено температури: T_1 – зародження нанокристалічної (кристалічної) фази, T_2 – ріст частинок нанокристалічної (кристалічної) фази та T_3 – сталої швидкості утворення нанокристалів (кристалів)

Для визначення енергії активації E_a , для різних етапів кристалізації сплавів, використані метод Кіссінджера, метод Озави та модель Аугіса-Беннетта. Відповідно до моделі Кіссінджера (рівняння (2.3)):

$$\ln \frac{T^2}{\beta} = \frac{E_a}{T R} + A \quad (2.3)$$

де: β – швидкість нагріву, E_a – енергія активації, R – газова стала, T – температура піку і A – стала, графік залежності $\ln(T^2/\beta)$ від $1000/T$ є прямою лінією нахил якої дорівнює $-E_a/R$ [121–125].

Для розрахунку енергії активації для різних стадій кристалізації сплавів також використана модель Озави (рівняння (2.4)):

$$\ln \beta = -\frac{E_a}{RT} + B \quad (2.4)$$

де: B – стала для досліджуваних сплавів. У цій моделі, залежність $\ln \beta$ від $1/T$ також є прямою лінією, нахил якої дорівнює $-E_a/R$ [126–128].

Метод Аугіса-Беннетта також використаний для обчислення енергії активації та передекспонентного множника (частотного фактору) (K_0) для різних стадій кристалізації сплавів. Відповідно до моделі Аугіса-Беннетта (рівняння (2.5)):

$$\ln \frac{\beta}{T} = -\frac{E_a}{RT} + \ln K_0 \quad (2.5)$$

графік залежності $\ln(\beta/T)$ від $1/T$ є прямою лінією, де значення енергії активації та передекспонентного множника (K_0) можна визначити з нахилу прямої та відрізка, який відтинає точка перетину залежності $\ln(\beta/T)$ від $1/T$ з віссю ординат, відповідно [129, 130].

Кількість кристалічної фази α при ізотермічному відпалі АМС виражається рівнянням Джонсона-Мела-Аврамі [131, 132]:

$$\alpha = 1 - \exp(-(Kt)^n), \quad (2.6)$$

де K – константа швидкості реакції;

t – тривалість ізотермічного відпалу;

n – експонента Аврамі (порядок реакції).

Тут K виражається рівнянням Ареніуса [133–135]:

$$K = K_0 \exp(-E_a / RT) \quad (2.7)$$

де K_0 – передекспонентний множник.

Величину об'ємної частки трансформованої структури з аморфного стану у кристалічний можна отримати з ДСК-кривих. При кожній конкретній температурі, величина об'ємної частки кристалічних фаз (α) визначається відповідно до рівняння (2.8):

$$\alpha = \frac{S_i}{S_T}, \quad (2.8)$$

де S_T – загальна площа екзотермічного піка, S_i – площа між початковою точкою піку і точкою при будь-якій іншій температурі в межах піку [126].

Для того, щоб вказати точні механізми росту кристалічної фази у сплавах, використана модель Матусіта (рівняння (2.9)):

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = -n \ln(\beta) - 1.052 \frac{mE_a}{RT} + C, \quad (2.9)$$

де α – величина об'ємної частки кристалічних фаз, n – показник Аврамі, m – розмірність зростання, T – температура і C – стала. У цьому дослідженні показник Аврамі обчислений шляхом побудови графіка залежності $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ від $\ln\beta$ при сталій температурі. Крім того, шляхом побудови графіка залежності $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ від оберненої температури ($1/T$) при сталій швидкості нагріву (β), отримано значення параметра m [53].

Крім енергії активації (E_a), цим методом можна оцінити механізм росту кристалічних фаз. Показник Аврамі (n) можна визначити за формулою (2.10) [136, 137]:

$$n = b + pm, \quad (2.10)$$

де b – параметр, який показує швидкість нуклеації, і p – параметр, що показує тип трансформації, наприклад, дифузійно контрольовані перетворення. У таблиці 2.2 представлені пояснення значень цих параметрів.

Таблиця 2.2 Пояснення значень параметрів зародження і росту кристалічних фаз з аморфної матриці (рівняння 2.10 [53, 136])

Параметр	Значення	Пояснення
m	1	Механізм 1-вимірного росту
	2	Механізм 2-вимірного росту
	3	Механізм 3-вимірного росту
p	1	Лінійний ріст (міжфазовий контроль)
	0.5	Параболічний ріст (дифузійний контроль)
b	>1	Збільшення швидкості нуклеації
	0	Немає зародження в процесі кристалізації (тобто, всі ядра можуть бути присутніми до кристалізації)
	<1	Зменшення швидкості нуклеації

Значення показника Аврамі $<1,5$ означає ріст раніше існуючих ядер; значення n $1,5$ означає ріст з нульовою швидкістю зародження; якщо величина n знаходиться в діапазоні $(1,5; 2,5)$ це свідчить про ріст зі зменшенням швидкості зародження; значення $2,5$ вказує на ріст з постійною швидкістю зародження, а коли $n > 2,5$ – це означає ріст зі зростанням швидкості зародження [137].

2.2.3 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 [138].

Дослідження проводили за допомогою скануючого зондового мікроскопа SolverP47–PRO для контактної та зовнішньої поверхонь АМС.

АСМ-зображення опрацьовано за допомогою програмного забезпечення Nova [138], в якій для кількісної оцінки шорсткості використовують такі основні характеристики:

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

$$R_a = \frac{\sum_i |h_i|}{n}, \quad (2.11)$$

де h_i – це амплітуда профілю, n – кількість значень h_i [35, 139];

- середньоквадратичне значення шорсткості (R_q), яке характеризує максимальне значення «підвищення-заглиблення» [37, 140]. Середньоквадратичне значення шорсткості подають як [139]:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_i (h_i)^2}{n}}; \quad (2.12)$$

- параметр асиметрії (R_{sk}) описує форму функції розподілу підвищень і заглиблень відносно середнього значення та характеризує ступінь фрактальності поверхні. Профіль з додатнім коефіцієнтом асиметрії характеризується чіткими високими підвищеннями, тоді як профіль з від'ємним коефіцієнтом асиметрії характеризується глибокими заглибленнями на фоні гладкого плато [141, 142]. Тоді параметр асиметрії записують [139]:

$$R_{sk} = \frac{\sqrt{n^*} \sum_i (h_i - R_a)^3}{\left(\sum_i (h_i - R_a)^2\right)^{3/2}}; \quad (2.13)$$

- максимальна різниця між підвищеннями та заглибленнями за десятьма точками (R_z):

$$R_z = Z_{\max} - Z_{\min}, \quad (2.14)$$

де Z_{\max} і Z_{\min} значення підвищення та заглиблення відповідно [31].

- коефіцієнт ексцесу (R_{ka}) характеризує гостроту вершини густини ймовірності [143]. Коефіцієнт ексцесу записують як [139]:

$$R_{ka} = \frac{n^* \sum_i (h_i - R_a)^4}{\left(\sum_i (h_i - R_a)^2\right)^2} - 3. \quad (2.15)$$

Якщо крива розподілу густини ймовірності має гострішу і вищу вершину, ніж нормальний (симетричний) розподіл, ексцес додатній, коли нижчу і пологіу – від'ємний [144].

2.2.4 Скануюча електронна мікроскопія

Мікрофотографії поверхні стрічки аморфного сплаву одержали з допомогою електронного мікроскопа–мікроаналізатора РЕММА-102-02 із різним збільшенням.

Скануючий електронний мікроскоп дозволяє проводити неруйнівне дослідження масивних зразків та мікропроб у твердій фазі, як спеціально підготовлених так і в природньому вигляді. Сканування поверхні зразка здійснювалося з допомогою електронного пучка діаметром кілька нанометрів і з енергією електронів 0,2–40 кВ. Діапазон зміни збільшення 10–300000, роздільна здатність складала близько 5,0 нм. При бомбардуванні об'єкту електронним пучком, окрім гальмівного неперервного рентгенівського спектру, отримували спектр характеристичного випромінювання, лінії якого виявляють присутні хімічні елементи. Порівняння інтенсивностей відповідних ліній для зразка і для еталона із відомим вмістом досліджуваного елемента дозволило провести кількісний аналіз.

Діапазон аналізованих елементів – від ${}_5\text{B}$ до ${}_{92}\text{U}$. Є можливість отримати криві розподілу вказаних присутніх елементів по лінії сканування, а також зображення зразку у рентгенівських променях (розподіл елемента по поверхні).

2.2.5 Вимірювання мікротвердості

Для визначення мікротвердості за Вікерсом використовували прилад ПМТ-3. Алмазну пірамідку під дією вантажу втискували у досліджуваний зразок під кутом 136° . Відбиток виходить у вигляді квадрата (рис. 2.2). Діагональ утвореного відбитку вимірювали окулярним мікрометром [107].

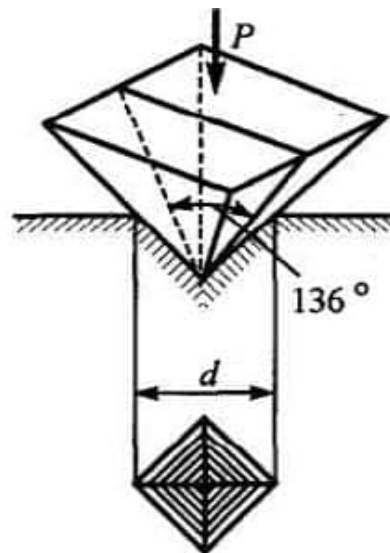


Рис. 2.2 Схема визначення твердості по Вікерсу [145]

Число твердості H_v обчислювали за формулою [14]:

$$H_v = 1854 \times P / d^2, \text{ [кг/мм}^2\text{]}, \quad (2.16)$$

де $P=165$ г – вага навантаження; d – діагональ відбитка, мкм.

$$d = l_1 - l_2 = l \times 0,3, \quad (2.17)$$

де l_1, l_2 – покази на кінцях діагоналі.

Вимірювання можна проводити із навантаженням 165 г лише, якщо виконується умова $h \geq 2,5d$, d – діагональ відбитка, h – товщина зразка. Якщо умова не виконується, то використовується навантаження $P = 48,4$ г.

Тривалість дії навантаження – 15 секунд. Для отримання значення мікротвердості проводилось 5 паралельних вимірювань.

Використовуючи значення мікротвердості досліджених АМС розраховано значення границі текучості (σ_m) за формулою [15]:

$$H_v = 3,2\sigma_m. \quad (2.18)$$

2.2.6 Циклічна вольтамперометрія

Для дослідження зміни корозійної тривкості АМС використовували метод циклічної вольтамперометрії у потенціодинамічному режимі з автоматичною розгорткою у часі заданого потенціалу поверхні металу, який дозволяє реєструвати не тільки утворення та нагромадження продуктів

електрохімічних процесів, але й також контролювати їх послідовні перетворення. Потенціодинамічний режим відтворює максимально наближену картину реальних процесів, що відбуваються на поверхні металу [146, 147].

Робочим електродом був зразок з досліджуваного аморфного матеріалу ($s = 0,15 \text{ см}^2$), срібнохлоридний електрод порівняння марки ЭВЛ-1М1 та допоміжний електрод – платинова пластинка ($s = 2,0 \text{ см}^2$). Використовували потенціостат Potentiostat type EP 20 А. Схема електрохімічної чарунки: АМС-електрод//розчин//Ag/AgCl/KCl_{нас}. Електрохімічні дослідження зразків АМС проводили зі швидкістю сканування потенціалу 50 мВ/с та в межах (-1,5 – +0,5) В у розчині NaCl, (-1,5 – +1,2) В – у КОН.

За результатами потенціодинамічних досліджень побудовано відповідні поляризаційні криві, які служили основою для вивчення особливостей електрохімічних процесів на поверхнях досліджуваних зразків сплавів у різних середовищах.

Розрахунок електрохімічних параметрів корозії АМС проводили за рівнянням Тафеля [75, 148–150]:

$$\eta = a + b \lg i, \quad (2.19)$$

де $\eta = E - E_p$ – перенапряга, В;

$$i = \frac{I}{S}, \quad (2.20)$$

де I – виміряний струм, А; S – площа електроду, м^2 ; i – густина струму, $\text{А}/\text{м}^2$.

$$a = \frac{RT}{\alpha n F} \lg i_0; \quad b = \frac{2,303RT}{\alpha n F} \quad (2.21)$$

В даній роботі величини густини струму наведені у $\text{мА}/\text{см}^2$.

За нахилом тафелівських прямих в координатах $\eta = f(\lg i)$ знаходили коефіцієнти a та b .

2.2.7 Електрохімічна імпедансна спектроскопія

Електрохімічна імпедансна спектроскопія (ЕІС) дозволяє оцінити не тільки рівень загальної корозії, але окремо і вклад дефектних ділянок, а також процесів на бездефектних ділянках як результат щільних оксидних покривів. Метод ЕІС, практично, дозволяє вимірювати опір, який створюють оксидні покриви транспортів молекул води, кисню та іонам до поверхні металу. Для розрахунку складових імпедансу використовували схему, складену з двох резисторів та конденсатора ($R_s(C_{dl}R_{ct})$), де R_s – опір електроліту, R_{ct} – опір переносу заряду та C_{dl} – елемент сталої фази, що характеризує ємність подвійного електричного шару. Така електрична схема є задовільна при умові взаємопроникнення оксидних поверхневих шарів (рис. 2.3) [151].

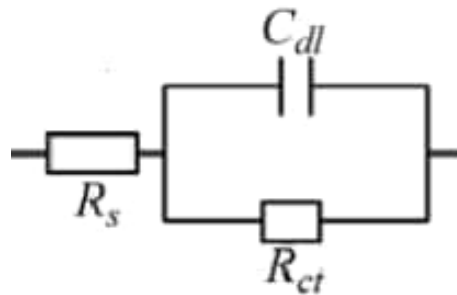


Рис. 2.3 Імпедансна модель бездефектного захисного покриття металеві поверхні в контакт з електролітом [152]

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.

2.2.8 Хронопотенціометрія

Щоб оцінити швидкість формування поверхневих шарів у окисно-відновному процесі у відсутності зовнішнього потенціалу, використовували хронопотенціометричну методику, яка дає можливість за зміною вільного потенціалу (E) досліджувати самочинні електрохімічні процеси на межі електрод–розчин [153].

Дані дослідження проводилися на потенціостаті Potentiostat type EP 20 A. Для контролю швидкості встановлення і величини стаціонарного потенціалу (E) як електрод порівняння використовували срібнохлоридний електрод ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}=0,222$ В) та робочий електрод – зразок сплаву. Стаціонарний потенціал поверхні встановлюється з часом, тому вимірювання проводили протягом 20 хв. Початкову швидкість визначали із залежності потенціалу від часу. Початкові (E_0) і кінцеві (E_k) значення потенціалів визначали із залежності $E = f(t)$, а початкову швидкість зміни потенціалу упродовж 60 с за формулою:

$$v = \frac{|E_{60} - E_0|}{60}, \text{ В/с.} \quad (2.22)$$

2.3 Температурна модифікація досліджуваних зразків

Для здійснення модифікації аморфних металевих сплавів їх зразки піддавали термообробці. Термічну обробку зразків аморфних сплавів проводили в муфельній печі опору типу МП – 60 за температур I-го фазового переходу (для $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14} \sim 696$ К; для $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ і $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2 \sim 798$ К), які визначено за допомогою методу ДСК. Тривалість ізотермічної обробки 1 год. Відпал проводили в атмосфері повітря та у вакуумі із швидкістю нагріву 10 К/хв. Після термічної обробки зразки охолоджували при кімнатній температурі без гартування.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

3.1. Структурний стан вихідних аморфних сплавів $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y, Gd, Tb, Dy}$)

Для підтвердження аморфності виготовлених сплавів використано рентгенографічний метод з використанням CuK_α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. На рис. 3.1 подані дифрактограми усіх п'яти вихідних аморфних сплавів, на яких гало у межах $2\theta = 35\text{--}55^\circ$ відповідає аморфній фазі. На дифрактограмах не виявлено піків, які відповідають кристалічним фазам, що підтверджує аморфну структуру вихідних зразків.

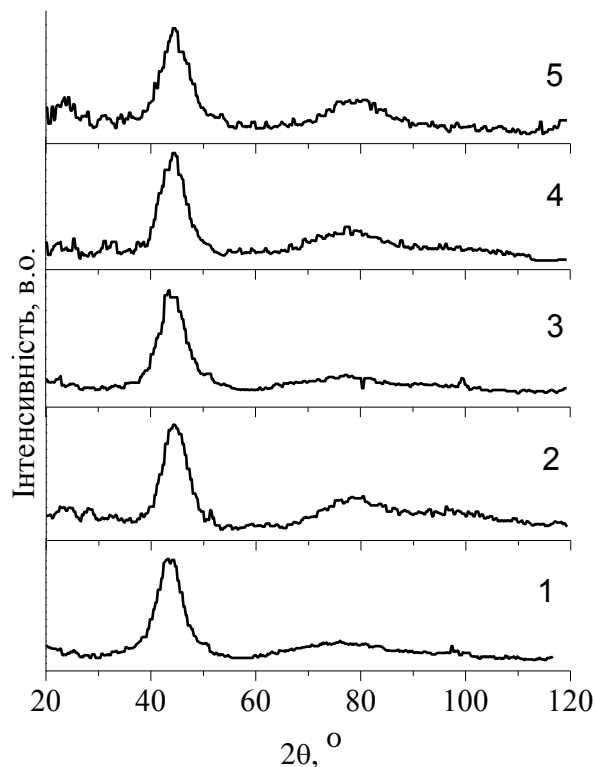


Рис. 3.1 Дифрактограми вихідних АМС: 1 - $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$

Для уточнення структурного стану АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ знято дифрактограми MoK_α -випромінюванні, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$

(рис. 3.2), які вказують на присутність широких дифракційних піків при кутах $15\text{--}24^\circ$.

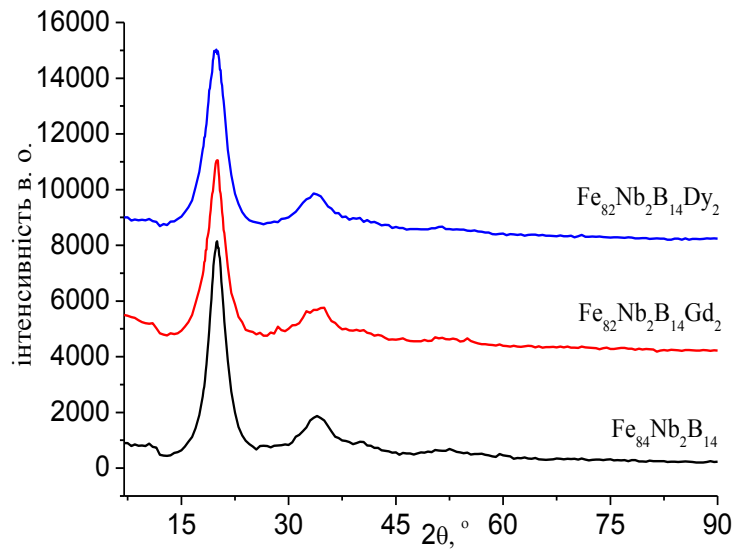


Рис. 3.2 Дифрактограми вихідних аморфних сплавів $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$

Характеристику найближчого оточення атомів у вихідних аморфних сплавах отримано аналізом структурного фактора (СФ) та функції радіального розподілу атомної густини (ФРРА) (рис. 3.3, 3.4, табл. 3.1).

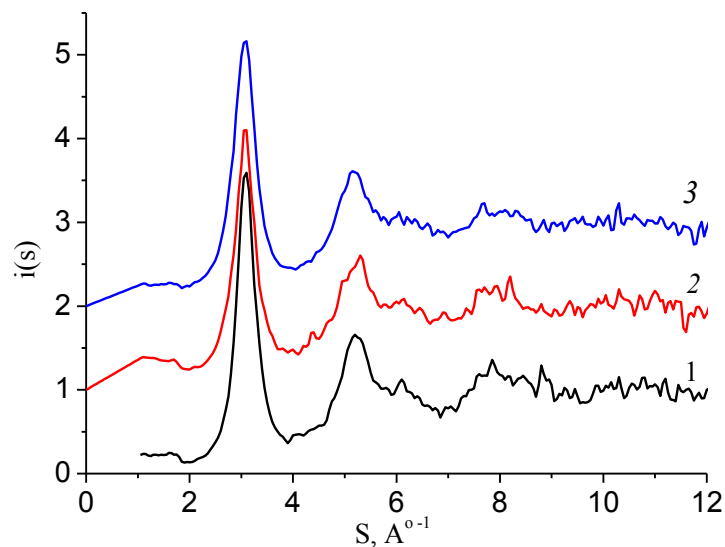


Рис. 3.3 Структурні фактори АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$: 1 - $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 3 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$

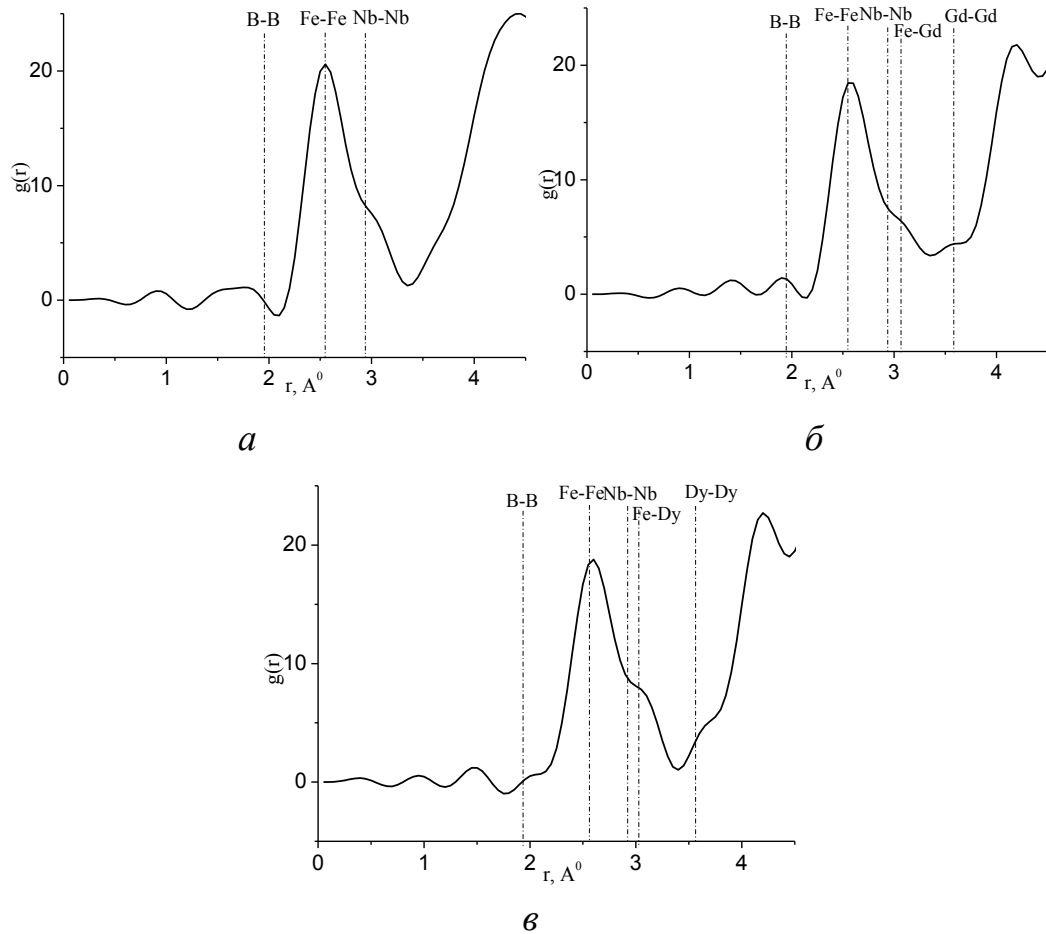


Рис. 3.4 Функції радіального розподілу атомів $g(r)$ АМС: 1 - $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 3 - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$

Таблиця 3.1 Структурні параметри АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$: S_1 , $i(S_1)$ та ΔS_1 – положення, висота та півширина першого максимуму СФ, відповідно; L_1 – розмір областей когерентного розсіювання; r_1 – положення першого максимуму на ФРРА; R_1 – 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	$S_1, \text{Å}^{-1}$	$i(S_1)$, од.	$\Delta S_1, \text{Å}^{-1}$	$L_1, \text{Å}^{-1}$	$r_1, \text{Å}$	$Z_{\text{сум}}$, од.	$Z_{\text{мін}}$, од.	$R_1, \text{Å}$
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	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

Детальний аналіз функцій радіального розподілу сплавів дозволяє не тільки визначити природу атомних пар за положенням максимумів та

найкоротші міжатомні відстані сусідніх атомів у кластерах першої координаційної сфери, а також за площею S під максимумом r_l та його інтенсивністю $g(r_l)$ оцінити відносну кількість атомних пар певного виду (рис. 3.4).

Із отриманих результатів, видно, що в кластерах першу координаційну сферу утворюють атомні пари заліза, про це свідчить положення максимумів, відносна кількість яких є найбільшою, про це свідчить інтенсивність $g(r_l)$.

Для досліджених АМС взаємодію атомів ніобію з бором і диспрозієм з утворенням відповідних зв'язків Nb-B та Nb-Dy, дифрактометрично не ідентифіковано. Переважаюча кількість заліза у сплаві $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ зумовлює чітку ідентифікацію зв'язків між атомами заліза Fe-Fe. Так, теоретично визначена відстань $\Sigma r_a = 2,52 \text{ \AA}$ та експериментально визначена найкоротша міжатомна відстань дорівнює $r_e = 2,53 \text{ \AA}$. Переважно усі експериментально визначені міжатомні відстані дещо більші від теоретичних Σr_a (табл. 3.2). Відомо, що вміст Nb зумовлює формування дифузійних шарів у об'ємі сплаву та запобігає росту та об'єднанню наночастинок. Із результатів табл. 3.2 видно, що гіпотетична кількість зв'язків Nb-Nb та Fe-Nb є найбільшою через концентрування цих атомів на межі кластер / дифузійний шар.

Збільшення кількості компонентів у сплаві зумовлює можливість виникнення більшої кількості атомних пар, що ускладнює їх ідентифікацію на основі дифрактометричних досліджень (табл. 3.3, 3.4).

Таблиця 3.2 Найкоротші міжатомні відстані, сума радіусів атомів Σr_a та іонів Σr_i у структурі сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ [117]

Атомні пари	$\Sigma r_a, \text{ \AA}$	$\Sigma r_i, \text{ \AA}$	$r_e, \text{ \AA}$	$S, \text{ \AA}^2$	$g(r)$
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

Легування 2 ат. % Gd, який має електронну конфігурацію $4f^7 5d^1 6s^2$ приводить до зменшення кількості зв'язків Nb-Nb на межі кластер та інтерфаза.

Таблиця 3.3 Найкоротші міжатомні відстані, сума радіусів атомів Σr_a та іонів Σr_i у структурі сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ [117]

Атомні пари	$\Sigma r_a, \text{Å}$	$\Sigma r_i, \text{Å}$	$r_e, \text{Å}$	$S, \text{Å}^2$	$g(r)$
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

Натомість зростає кількість зв'язків Fe-Gd на межі, тобто дифузійні шари формуються із найбільших за радіусом атомів Gd. Між атомами Fe-Gd, Gd-B формуються, ймовірно, донорно-акцепторні зв'язки.

Заміна Gd на Dy ($4f^{10} 6s^2$) приводить до формування інтерфази з атомів Nb ($4d^4 5s^1$) та Dy.

Таблиця 3.4 Найкоротші міжатомні відстані, сума радіусів атомів Σr_a та іонів Σr_i у структурі сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ [117]

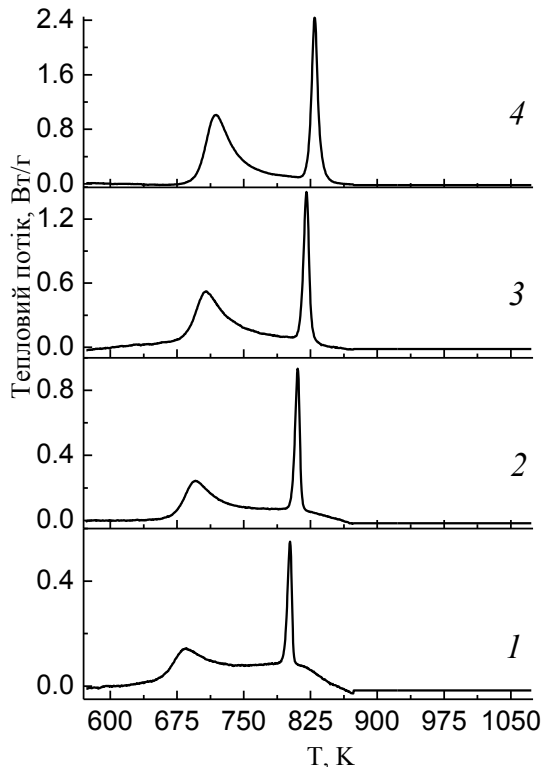
Атомні пари	$\Sigma r_a, \text{Å}$	$\Sigma r_i, \text{Å}$	$r_e, \text{Å}$	$S, \text{Å}^2$	$g(r)$
Fe-Fe	2,52	1,34	2,59	10,48	20,78
Fe-Nb	2,72	1,33	2,65	2,31	5,02
Fe-B	2,16	0,90	2,02	0,82	2,50
Fe-Dy	3,06	1,58	3,07	0,75	2,34
Nb-B	2,36	0,89	-	-	-
Nb-Nb	2,92	1,32	2,93	6,42	10,42
Nb-Dy	3,26	1,57	-	-	-
Dy-Dy	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

Із порівняння сум радіусів можливих пар атомів Σr_a та йонів Σr_i зі значеннями найкоротших міжатомних віддалей у кластері, визначених із функцій радіального розподілу, бачимо, що у формуванні кластерів переважно беруть участь неіонізовані атоми. Оскільки досліджувані сплави містять найбільшу кількість базового металу, тому переважають однорідні атомні пари атомів Fe-Fe, а із змішаних Fe-Nb та пари атомів одного виду атомів, наприклад, Nb-Nb, Dy-Dy. Винятком є кількість неоднорідних пар Dy-B, що, очевидно, пов'язано з реакційною здатністю Dy ($4f^{10}6s^2$) і B ($2s^22p^1$) і можливістю утворення іонних пар. Це дає підставу вважати, що у формуванні кластерів АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ беруть участь, переважно, ці складові.

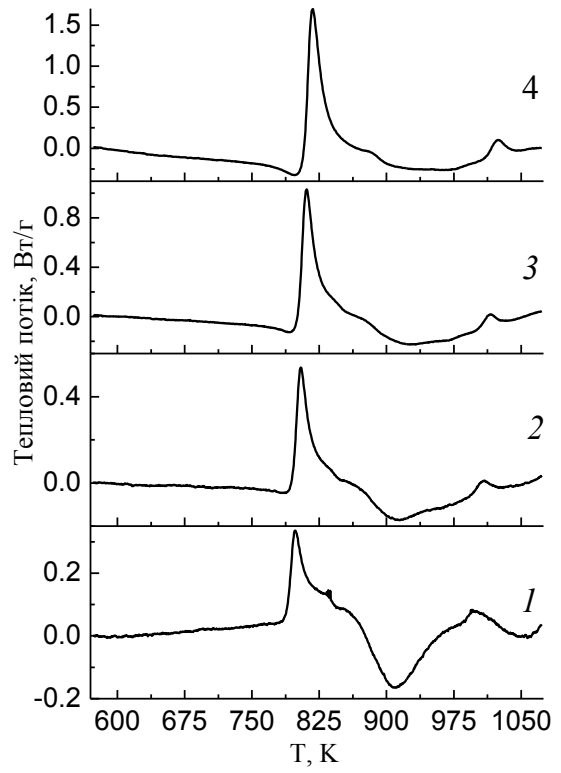
Результати наших досліджень, які лягли в основу цього розділу, опубліковано в [154].

3.2 Вплив легуючих додатків на термічну стабільність та кінетику кристалізації АМС

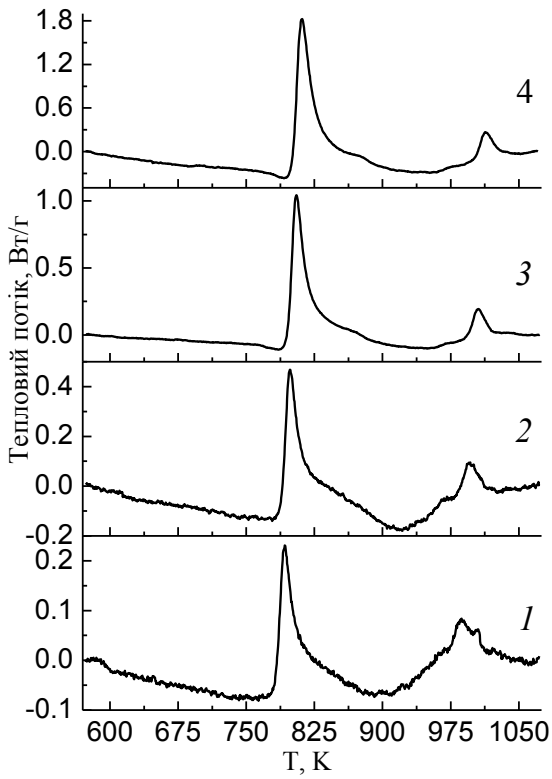
Вплив легуючих компонентів на термічну стабільність аморфних сплавів досліджували методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) при різних швидкостях нагріву $\beta = 5, 10, 20, 40$ К/хв. На рис. 3.5 показані ДСК-криві досліджених сплавів. Два піки, які простежуються на всіх термограмах, відповідають двом стадіям процесу кристалізації сплавів. З рис. 3.5 видно, що температури піків зростають зі збільшенням швидкості нагріву, що свідчить про залежність кристалізації аморфної фази від швидкості дифузії атомів, яка змінюється зі зміною швидкості нагріву. Із збільшенням швидкості нагріву формування нанофази відбувається з найвищим тепловим екзотермічним ефектом. 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).



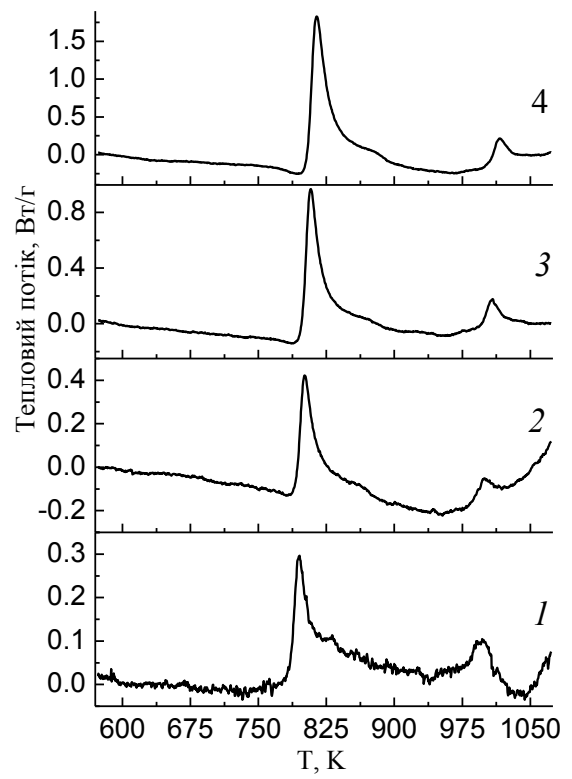
а



б



в



г

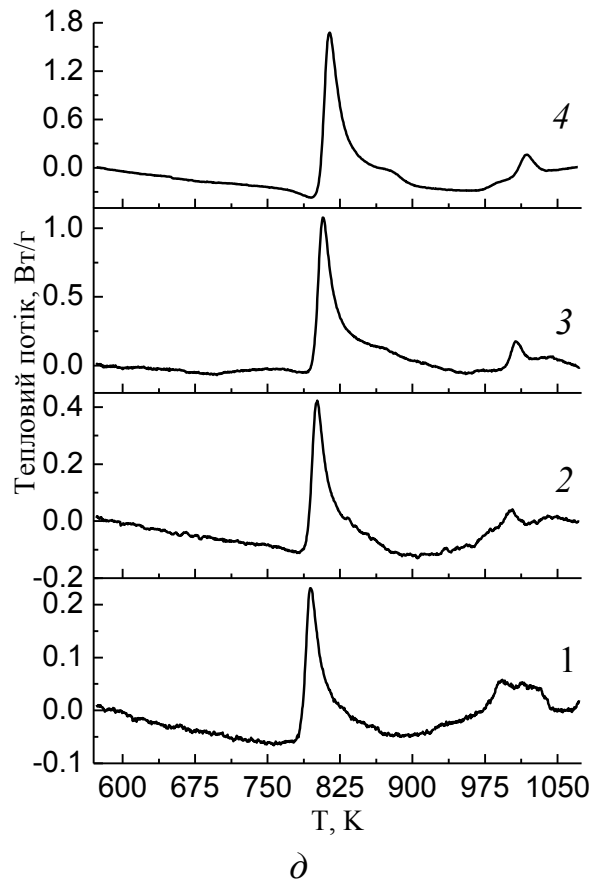


Рис. 3.5 ДСК-криві сплавів Fe-Nb-B-RE з різними рідкоземельними легуючими добавками: *a* - $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, *б* - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, *в* - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, *г* - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, *д* - $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ при чотирьох різних швидкостях нагріву: 1 – 5 К/хв; 2 – 10 К/хв; 3 – 20 К/хв; 4 – 40 К/хв

У таблиці 3.5 наведені зміни значення температур (T_1 , T_2 і T_3) першого і другого максимумів кристалізації при збільшенні швидкості нагріву для АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$. Кристалізація АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ відбувається у інтервалі температур від ~ 661 до ~ 836 К. Із рис. 3.5 та табл. 3.5 видно, що температури кристалізації T_1 , T_2 і T_3 помітно підвищуються унаслідок легування RE сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$. Наприклад, наявність у сплаві Y (сплав $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$) зумовлює підвищення температури першого максимуму приблизно на 108 К та приблизно на 197 К для другого піку ($\beta=10$ К/хв).

Таблиця 3.5 Значення температур T_1 , T_2 і T_3 першої та другої стадій кристалізації АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ при різних швидкостях нагріву (β) зразків

T, K	$\beta, \text{K/хв.}$	Склад АМС									
		$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$
		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_2	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_3	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

За результатами ДСК, обчислено енергії активації процесів кожного з етапів кристалізації АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$. Для розрахунку енергії активації різних стадій кристалізації сплавів використано метод Кіссінджера, метод Озави та модель Аугіса-Беннетта. Ці результати наведені у табл. 3.6, 3.7, 3.8, відповідно. Кінетичні залежності Кіссінджера, Озави та Аугіса-Беннетта АМС наведені на рис. 3.6, 3.7, 3.8, відповідно. Видно, що кінетичні параметри послідовних стадій кристалізації при різних швидкостях нагріву залежать від вмісту та природи RE. Залежності описуються рівнянням прямої, що вказує на перший порядок реакції утворення нанокристалів $\alpha\text{-Fe}$ у аморфній матриці.

Таблиця 3.6 Розраховані за методом Кіссінджера значення енергії активації при температурах: зародження нанокристалічної фази (T_1), росту нанокристалічної фази (T_2) та сталої швидкості утворення нанокристалів (T_3) обидвох стадій кристалізації

Склад АМС	E_a , кДж/моль					
	I стадія кристалізації			II стадія кристалізації		
	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	234±44	232±5	222±43	406±3	394±7	370±9
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	599±22	567±5	386±44	683±14	605±34	599±53
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	585±27	581±28	419±7	613±47	605±37	592±45
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	598±4	561±16	373±3	872±47	851±3	728±33
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	558±14	543±12	465±24	731±31	664±30	475±4

Таблиця 3.7 Розраховані за методом Озави значення енергії активації при температурах: зародження нанокристалічної фази (T_1), росту нанокристалічної фази (T_2) та сталої швидкості утворення нанокристалів (T_3) обидвох стадій кристалізації

Склад АМС	E_a , кДж/моль					
	I стадія кристалізації			II стадія кристалізації		
	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	246±44	245±5	234±43	419±3	408±7	384±9
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	612±7	580±5	359±26	700±14	622±34	613±53
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	598±27	595±28	432±7	630±47	622±37	609±45
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	612±4	575±16	367±3	889±47	868±3	745±33
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	572±14	557±12	479±24	747±31	681±30	492±4

Таблиця 3.8 Розраховані за методом Аугіса-Беннетта значення енергії активації при температурах: зародження нанокристалічної фази (T_1), росту нанокристалічної фази (T_2) та сталої швидкості утворення нанокристалів (T_3) обидвох стадій кристалізації

Склад АМС	E_a , кДж/моль					
	I стадія кристалізації			II стадія кристалізації		
	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	240±44	238±6	228±43	413±3	401±7	377±9
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	605±7	574±5	352±26	691±14	614±34	608±53
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	591±27	588±28	425±7	622±47	613±37	601±45
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	605±4	568±16	360±3	880±47	860±3	737±33
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	565±14	550±12	472±24	739±31	672±30	483±4

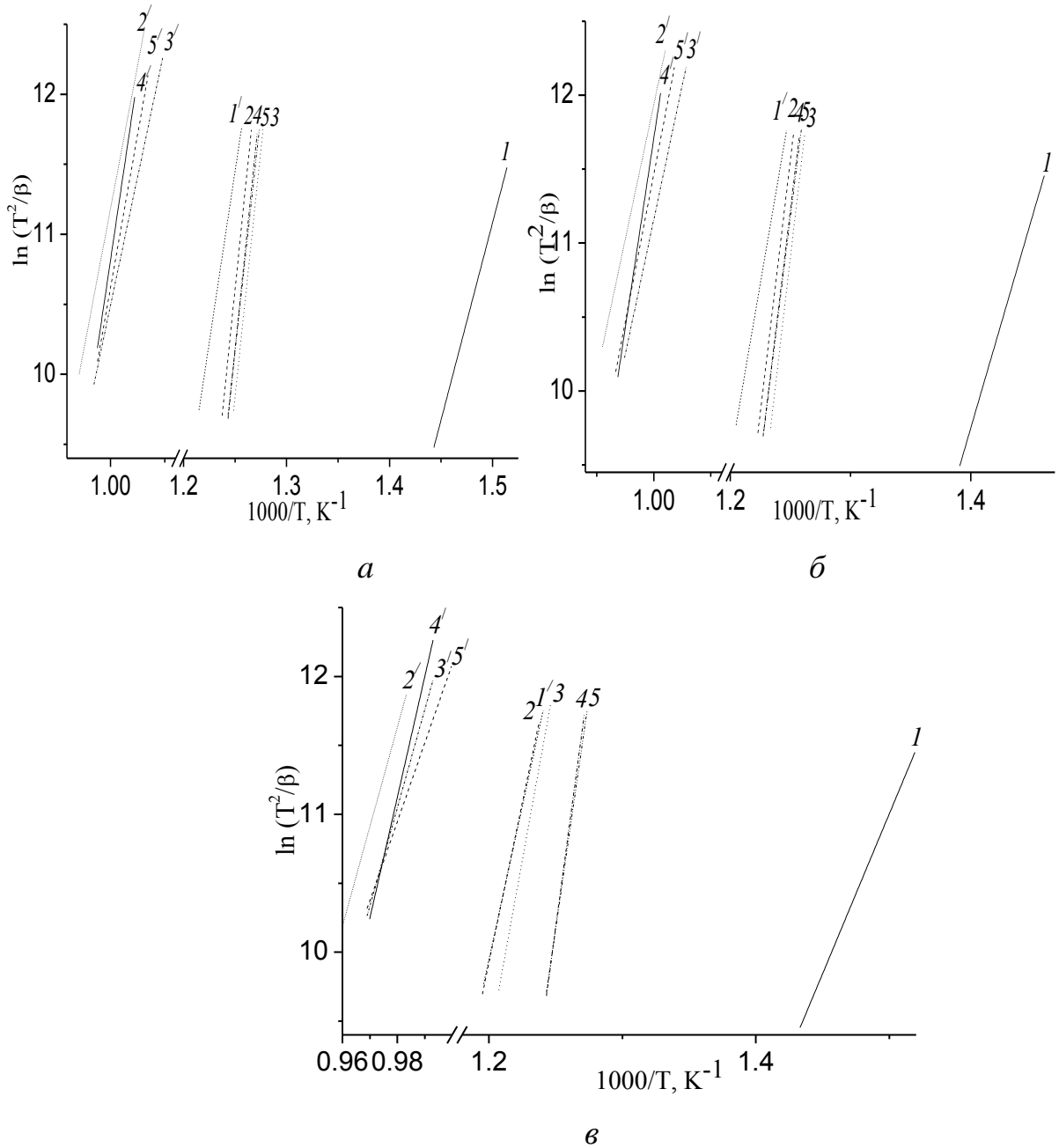


Рис. 3.6 Залежності Кіссінджера при температурах: зародження нанокристалічної фази (а), росту нанокристалічної фази (б) та сталої швидкості утворення нанокристалів (в) АМС першої стадії кристалізації: 1 - $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, 2 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, 3 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, 4 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, 5 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ та другої стадії кристалізації: 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' - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$

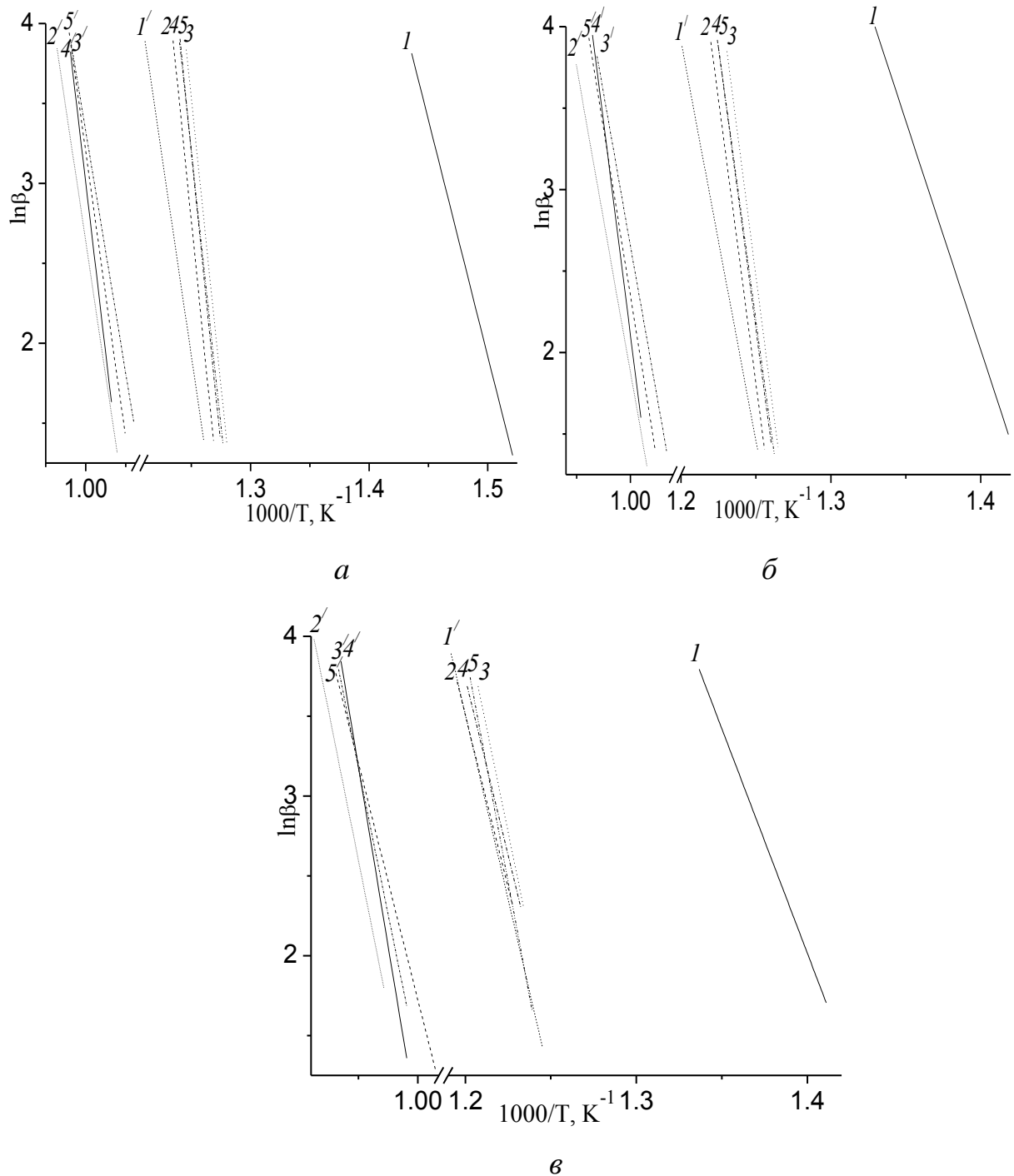


Рис. 3.7 Залежності Озави при температурах: зародження нанокристалічної фази (*a*), росту нанокристалічної фази (*б*) та сталої швидкості утворення нанокристалів (*в*) АМС першої стадії кристалізації: 1 - $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, 2 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, 3 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, 4 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, 5 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ та другої стадії кристалізації: 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' - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$

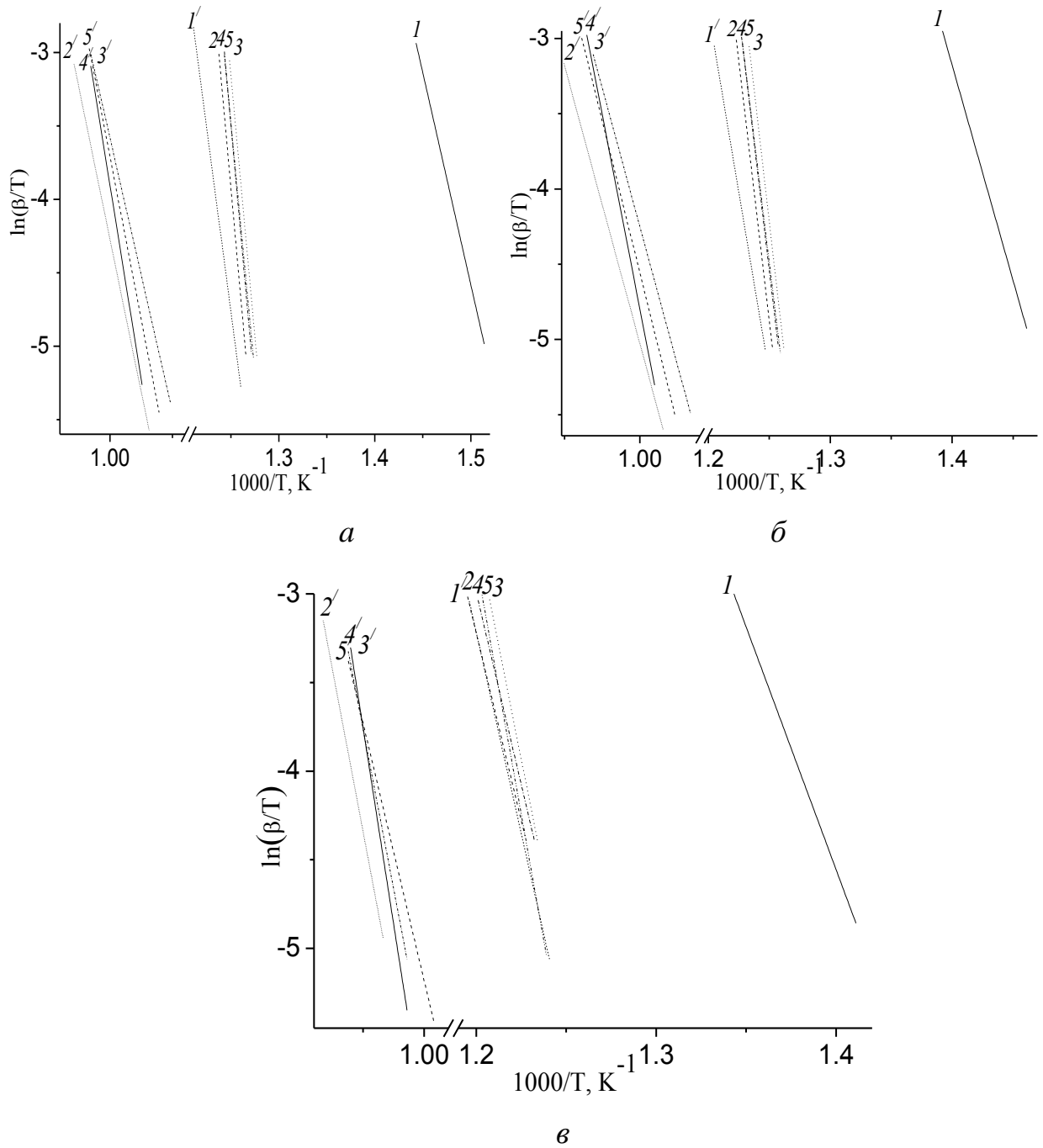


Рис. 3.8 Залежності Аугіса-Беннетта при температурах: зародження нанокристалічної фази (*a*), росту нанокристалічної фази (*б*) та сталої швидкості утворення нанокристалів (*в*) АМС першої стадії кристалізації: 1 - $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, 2 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, 3 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$, 4 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$, 5 - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ та другої стадії кристалізації: 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' - $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$

Нахили кінетичних параметрів у координатах за різними методами наглядно засвідчують вплив легування RE-металами, що приводить до помітного гальмування процесів, особливо I стадії, кристалізації АМС.

Значення E_a , отримані за методом Кіссінджера дещо менші порівняно для одних і тих же сплавів, розрахованих за методом Озави чи моделлю Аугіса-Беннетта. Відмінності між значеннями, одержаними трьома методами, складають $\sim 3-6\%$. Подібні результати отримали автори робіт [155–157] у результаті дослідження кінетики кристалізації АМС $\text{Fe}_{95}\text{Si}_5$, $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}$ і $\text{Fe}_{89.8}\text{Ni}_{1.5}\text{Si}_{5.2}\text{B}_3\text{C}_{0.5}$.

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. Високі значення енергії активації вказують на складні процеси дифузії у аморфній матриці. За допомогою моделі Аугіса-Беннетта визначено частотний фактор (K_0) аморфних сплавів $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (табл. 3.9). Процеси у твердотільних системах, тобто нанокристалізація як термодинамічно вигідна самоорганізація, безпосередньо залежать від дифузії атомів. Частотний фактор K_0 є прямим результатом зіткнень реакційноздатних атомів.

K_0 пропорційна кількості центрів кристалізації в аморфній матриці. Як видно з табл. 3.9, кількість центрів кристалізації для вихідного АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ є нижча, тобто легування RE сприяє збільшенню центрів кристалізації в аморфній матриці. Значення K_0 досліджуваних сплавів при температурі початку кристалізації вище, ніж при першій температурі піку і температурі, що характеризує сталу швидкість росту нанокристалів, тобто при збільшенні температури зменшується кількість місць нуклеації.

Таблиця 3.9 Частотний фактор (K_0) та константа швидкості реакції (K) при температурах: зародження нанокристалічної (кристалічної) фази (T_1), росту нанокристалічної (кристалічної) фази (T_2) та сталої швидкості утворення нанокристалів (кристалів) (T_3) першої та другої стадій кристалізації

I стадія кристалізації						
Склад АМС	K_0, c^{-1}			$K \cdot 10^2, \text{c}^{-1}$		
	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	$6,42 \cdot 10^{16}$	$1,06 \cdot 10^{16}$	$4,74 \cdot 10^{14}$	2,03	1,43	1,51
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	$6,67 \cdot 10^{37}$	$2,18 \cdot 10^{35}$	$4,48 \cdot 10^{20}$	1,27	1,18	1,23
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	$1,76 \cdot 10^{37}$	$3,56 \cdot 10^{36}$	$3,22 \cdot 10^{25}$	1,32	1,10	1,26
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	$9,79 \cdot 10^{37}$	$1,26 \cdot 10^{35}$	$1,98 \cdot 10^{21}$	1,22	1,10	1,29
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	$2,42 \cdot 10^{35}$	$9,14 \cdot 10^{33}$	$2,37 \cdot 10^{28}$	1,26	1,19	1,22
II стадія кристалізації						
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	$7,56 \cdot 10^{24}$	$8,31 \cdot 10^{23}$	$1,77 \cdot 10^{22}$	1,20	1,23	1,22
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	$1,82 \cdot 10^{34}$	$7,32 \cdot 10^{29}$	$1,17 \cdot 10^{29}$	1,24	1,11	0,74
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	$8,27 \cdot 10^{30}$	$1,49 \cdot 10^{30}$	$9,34 \cdot 10^{28}$	0,86	0,98	0,72
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	$1,92 \cdot 10^{44}$	$6,52 \cdot 10^{42}$	$7,72 \cdot 10^{35}$	0,79	0,78	0,99
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	$9,76 \cdot 10^{36}$	$1,38 \cdot 10^{33}$	$9,95 \cdot 10^{22}$	1,00	1,09	1,46

Значення K сплавів $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ нижчі, ніж сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, тобто сплави, які легovanі рідкісноземельними металами, стабільніші до термообробки.

На рис. 3.9 показані графіки залежності α від T при різних швидкостях нагріву впродовж першої стадії кристалізації АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ і $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$. Усі криві мають S-подібну форму. Мініч та ін. [158] інтерпретували цей вид кривих як дифузійно контрольовані під час процесу кристалізації.

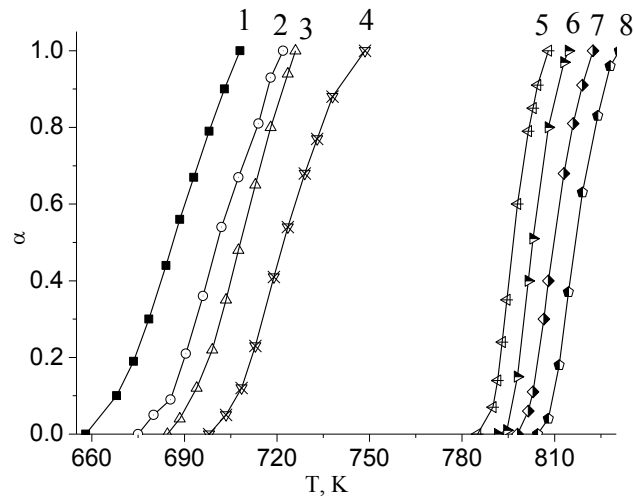


Рис. 3.9 Ступінь кристалізації (α) як функція температури при різних швидкостях нагріву для АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (1 – 5 К/хв; 2 – 10 К/хв; 3 – 20 К/хв; 4 – 40 К/хв) і $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ (5 – 5 К/хв; 6 – 10 К/хв; 7 – 20 К/хв; 8 – 40 К/хв)

Для того, щоб вказати точні механізми росту кристалічної фази у сплавах, використана модель Матусіта [59]. На рис. 3.10 наведені залежності $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ від $\ln\beta$ при постійній температурі для всіх досліджених сплавів. Залежності $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ від $1/T$ при постійній швидкості нагріву (β) зразків АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ і $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ наведені на рис. 3.11.

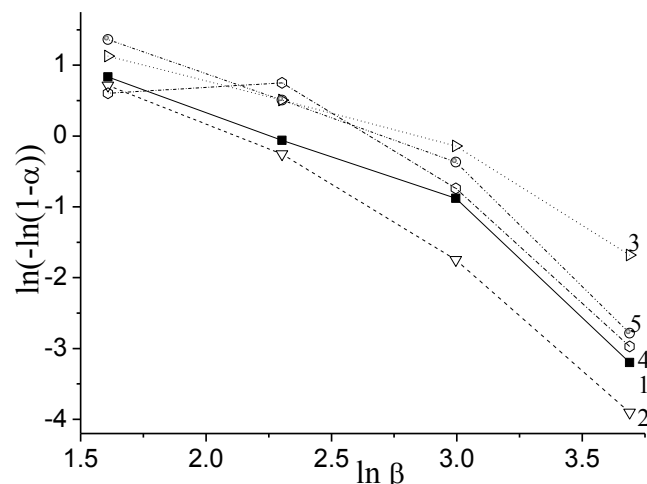


Рис. 3.10 Залежність $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ від $\ln\beta$ при сталій температурі для АМС: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ при 703 К, 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ при 808 К

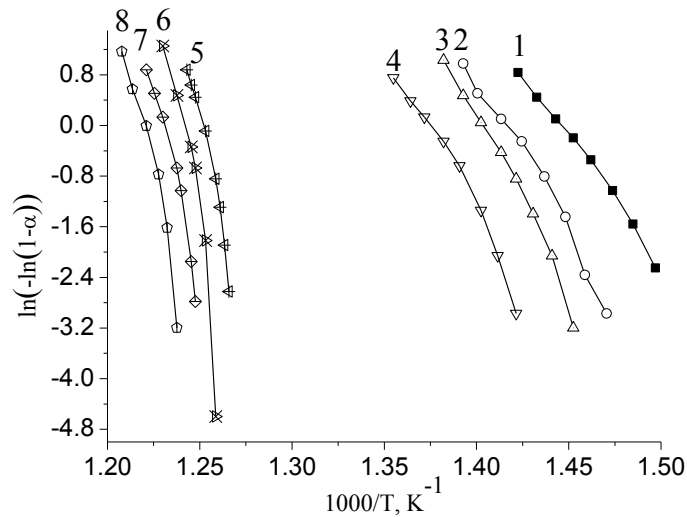


Рис. 3.11 Криві Матусіта АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (1 – 5 К/хв; 2 – 10 К/хв; 3 – 20 К/хв; 4 – 40 К/хв) і $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ (5 – 5 К/хв; 6 – 10 К/хв; 7 – 20 К/хв; 8 – 40 К/хв) при різних температурах та швидкостях нагріву

Модель Матусіта відрізняється від методу Кіссінджера і дає корисну інформацію про показник Аврамі і розмірність росту під час кристалізації АМС. На додаток до енергії активації, цим методом можна оцінити механізм росту кристалічних фаз [53].

Значення показника Аврамі (n) АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ становить 1,86 при 703 К, 2,21, 1,58, 1,76 і 1,92 при 808 К, відповідно.

Середнє значення параметра росту ($m = 2$) можна знайти з нахилів прямих, наведених на рис. 3.11. Отже, процес кристалізації АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$, ймовірно, відбувається за 2-вимірним механізмом. Кількість p вважається рівним 0,5, тобто параболічний ріст кристала (табл. 2.2), оскільки кристалізація сплавів контролюється дифузією атомів. Унаслідок розв'язку рівняння (2.10) і одержаних значень параметрів росту встановлено, що під час нанокристалізації ймовірним є зменшення швидкості нуклеації АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$).

Результати наших досліджень, які лягли в основу цього розділу, опубліковано в [154, 159–164].

3.3 Морфологія поверхні АМС систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) методом АСМ

Властивості АМС у електрохімічних реакціях, зокрема у реакціях виділення водню на їх поверхні, зумовлені морфологією поверхні електродів. Тому доцільним є дослідження поверхні АМС, оскільки поверхня є одним із основних чинників на фізико-хімічні властивості аморфних сплавів.

За технологією отримання стрічок АМС розрізняють контактну і зовнішню поверхню, які відрізняються рельєфом, рівнем структурованості та фізико-хімічними властивостями [165, 166], тому морфологію досліджували для обох поверхонь АМС.

Морфологію поверхні АМС систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ досліджено методом атомно-силової мікроскопії. На рис. 3.12 наведено нанорельєф контактних поверхонь вихідних, відпалених на повітрі та у відсутності кисню зразків 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, які відповідають піку першої стадії кристалізації на ДСК-кривих [154].

У подальших дослідженнях впливу відпалу на особливості поверхні АМС застосовувався 1-годинний нагрів нелегованого зразка сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ – 696 К, а легованих RE – 798 К.

Поверхні вихідних та відпалених у різних умовах зразків АМС є неоднорідними (рис. 3.12). Поверхні вихідних зразків сплавів мають розвинутий рельєф, який вкритий зернами різної форми та висоти. Відпал АМС протягом 1 год у вакуумі спричинює ущільнення та диспергування частинок поверхневих шарів. Зміна морфології поверхні сплавів внаслідок відпалу зумовлена процесами нанокристалізації та високотемпературним окисненням поверхні.

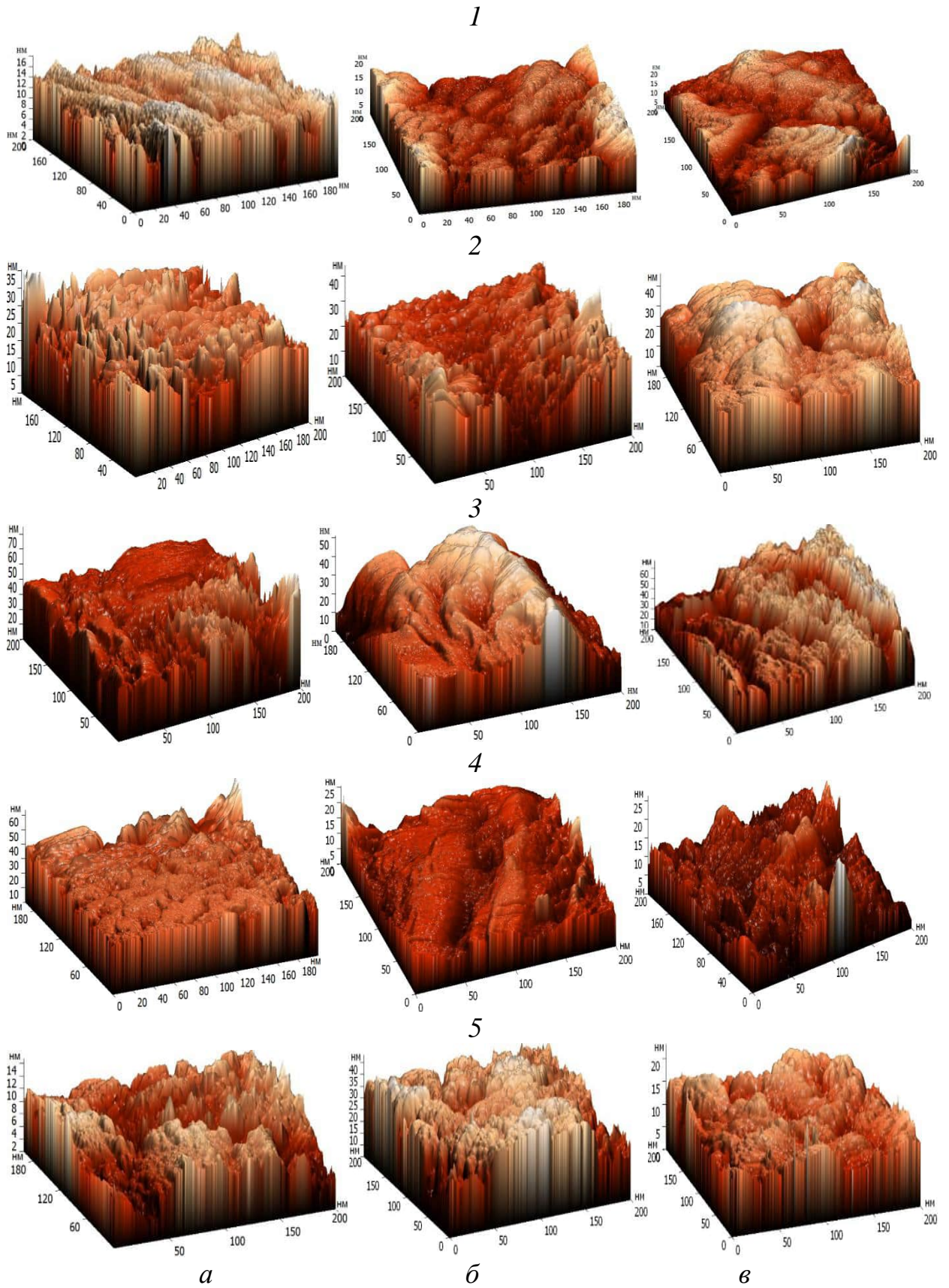


Рис. 3.12 3D-зображення рельєфу контактної поверхні сплавів: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$, де *a* – вихідні; відпалені: *б* – у повітрі, *в* – у вакуумі

На рис. 3.13, *a* наведено 2D-зображення контактної поверхні вихідного зразка АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$. Як бачимо, поверхня вихідного АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ (рис. 4, *a*) досить неоднорідна, на ній помітні зерна розмірами $\sim 20\text{--}23$ нм сферичної форми.

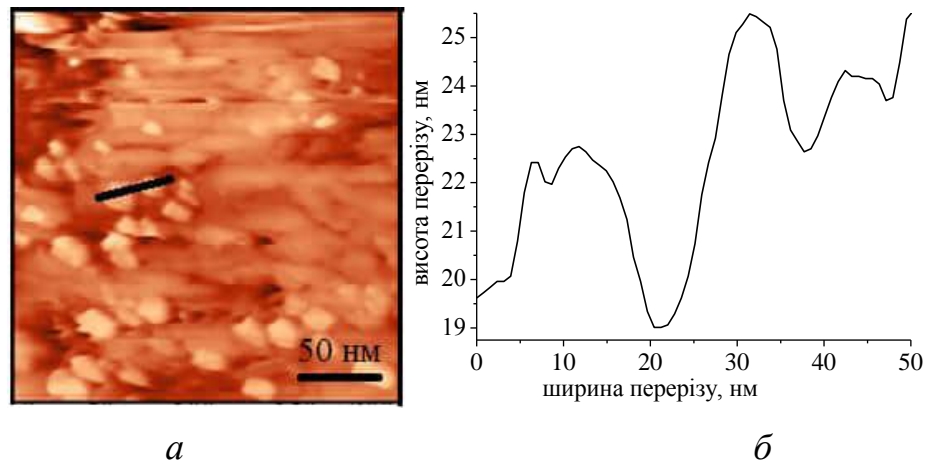
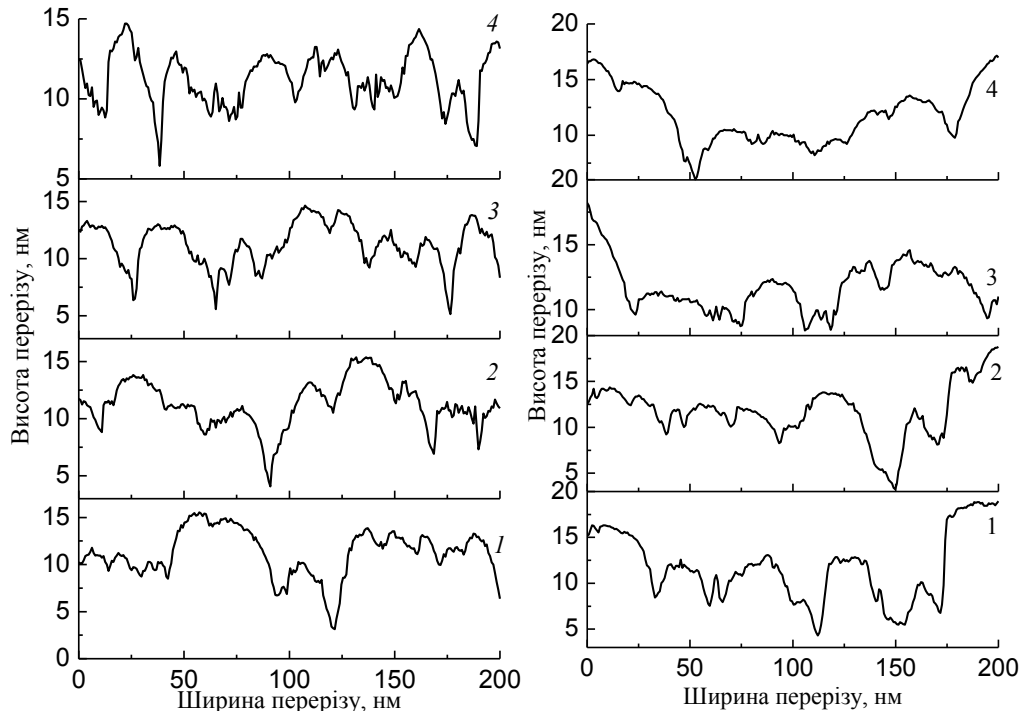


Рис. 3.13 *a* – 2D-зображення контактної поверхні вихідного АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; *б* – вертикальний переріз (на рис. *a* виділено відрізок довжиною 50 нм)

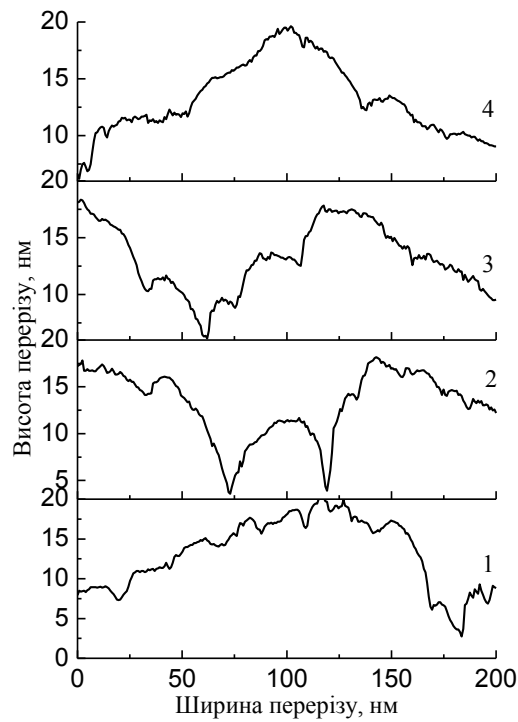
Довжина перерізу 50 нм, вздовж якої висота перерізу змінюється від 20 до 26 нм. Світлі зерна є вищими від впадин між ними і, очевидно, відображають скупчення поверхневих оксидів.

На рис. 3.14 наведено вертикальний переріз контактних поверхонь вихідного та відпаленого $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ при довжині 50, 100, 150, 200 нм.



а

б



в

Рис. 3.14 Профіль вертикального перерізу зразків ($200 \times 200 \text{ нм}^2$) контактної поверхні АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$: а – вихідний; відпалені: б – у повітрі та в – у вакуумі; по лінії: 1 – 50 нм; 2 – 100 нм; 3 – 150 нм; 4 – 200 нм

Відхилення різниці «підвищення-заглиблення» на площі зразків $200 \times 200 \text{ нм}^2$ не перевищують, як у випадку вихідних, так і модифікованих поверхонь, 6-15 нм (рис. 3.14), що характерно для АМС. Для подальшого аналізу впливу зовнішніх навантажень на стан поверхні різнолегованих RE сплавів на основі Fe-Nb-V розглядали переріз при 100 нм.

На рис. 3.15 наведено вертикальний переріз при 100 нм контактних поверхонь досліджуваних АМС. Відпал АМС легованого 2 ат. % Y спричиняє доокиснення та ущільнення поверхневих шарів, що приводить до їх спікання. Найбільший вплив на морфологію поверхні АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Tb}_2$ чинить 1-годинний відпал у повітрі (рис. 3.15, а, б крива 4). Висота перерізу АМС різко зменшується від 40 нм до 10 нм. Мікрорельєф АМС легованого Gd внаслідок відпалу у повітрі, і особливо, у вакуумі характеризується нерівностями з найпомітнішими перепадами висот від 9 до 65 нм при довжині перерізу 75 та 180 нм, у порівнянні з вихідним зразком.

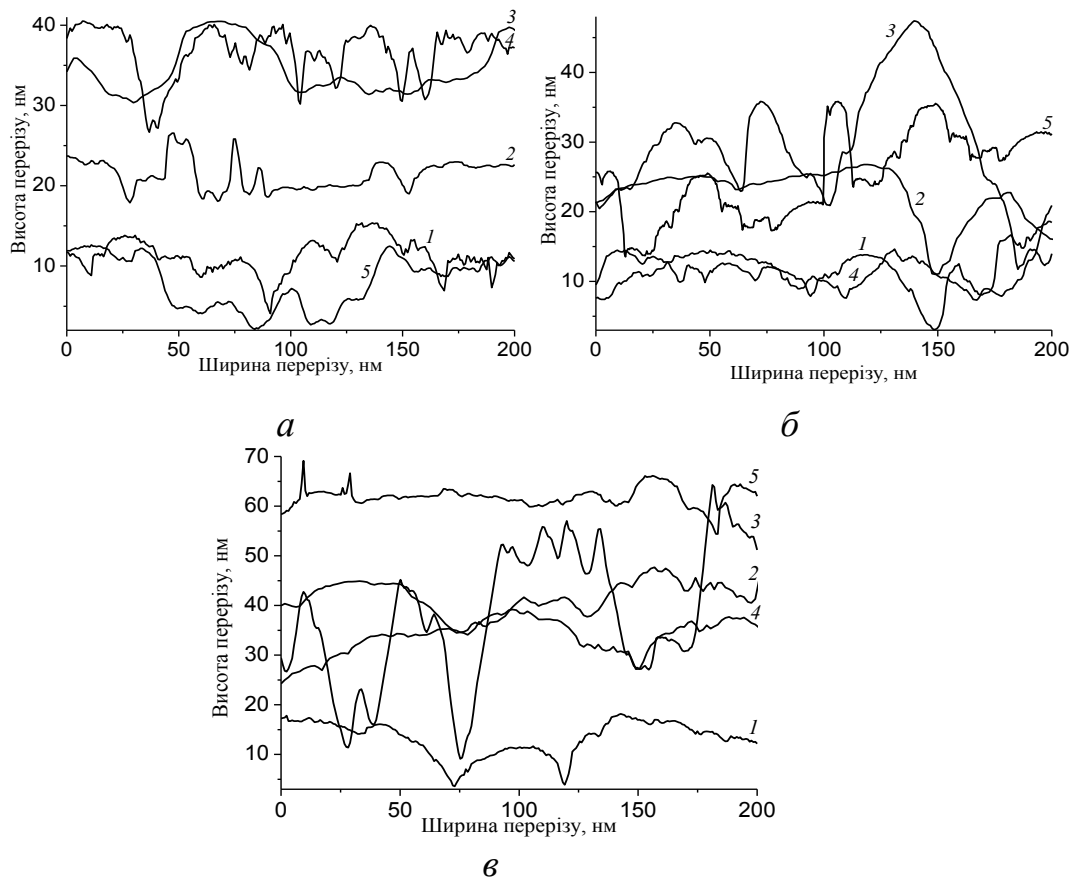


Рис. 3.15 Профіль вертикального перерізу контактної поверхні досліджуваних АМС: а – вихідні; відпалені: б – у повітряній та в – у вакуумі;

1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$

Рельєф зовнішньої поверхні суттєво відрізняється від контактної. На мікрофотографіях рис. 3.16 видно, що рельєф вихідних сплавів є мало розвинутий з однорідно розподіленими напівсферичними наноутвореннями. У зовнішніх приповерхневих шарах стрічки АМС дещо довше відбувається дифузія атомів за рахунок перепаду температури охолодження більша ймовірність високотемпературного окиснення, а також відсутні рельєфні дефекти контактної поверхні, що формуються внаслідок безпосереднього зіткнення розплаву з охолоджуючим елементом. Як і у попередньому випадку поверхня нелегованого сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ найменш чутлива до відпалу зразків у різних атмосферах. Аналізуючи 3D-зображення поверхонь вихідних $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ та легованих RE зразків можна зробити висновок, що зовнішня поверхня сплавів менш стабілізована і помітніше змінюється внаслідок відпалу. Відпал як у кисневій атмосфері, так й у вакуумі приводить до агломерації поверхневих наноутворень.

На рис. 3.17 наведено вертикальні перерізи при 100 нм зовнішніх поверхонь досліджуваних АМС. Як видно відпал за різних умов помітно впливає на морфологію поверхні легованих сплавів. Найбільші перепади висот простежуються у випадку поверхні сплаву легованого 2 % Gd (рис. 3.17, а, в крива 3) – для відпаленого у вакуумі АМС з 6 до 65 нм.

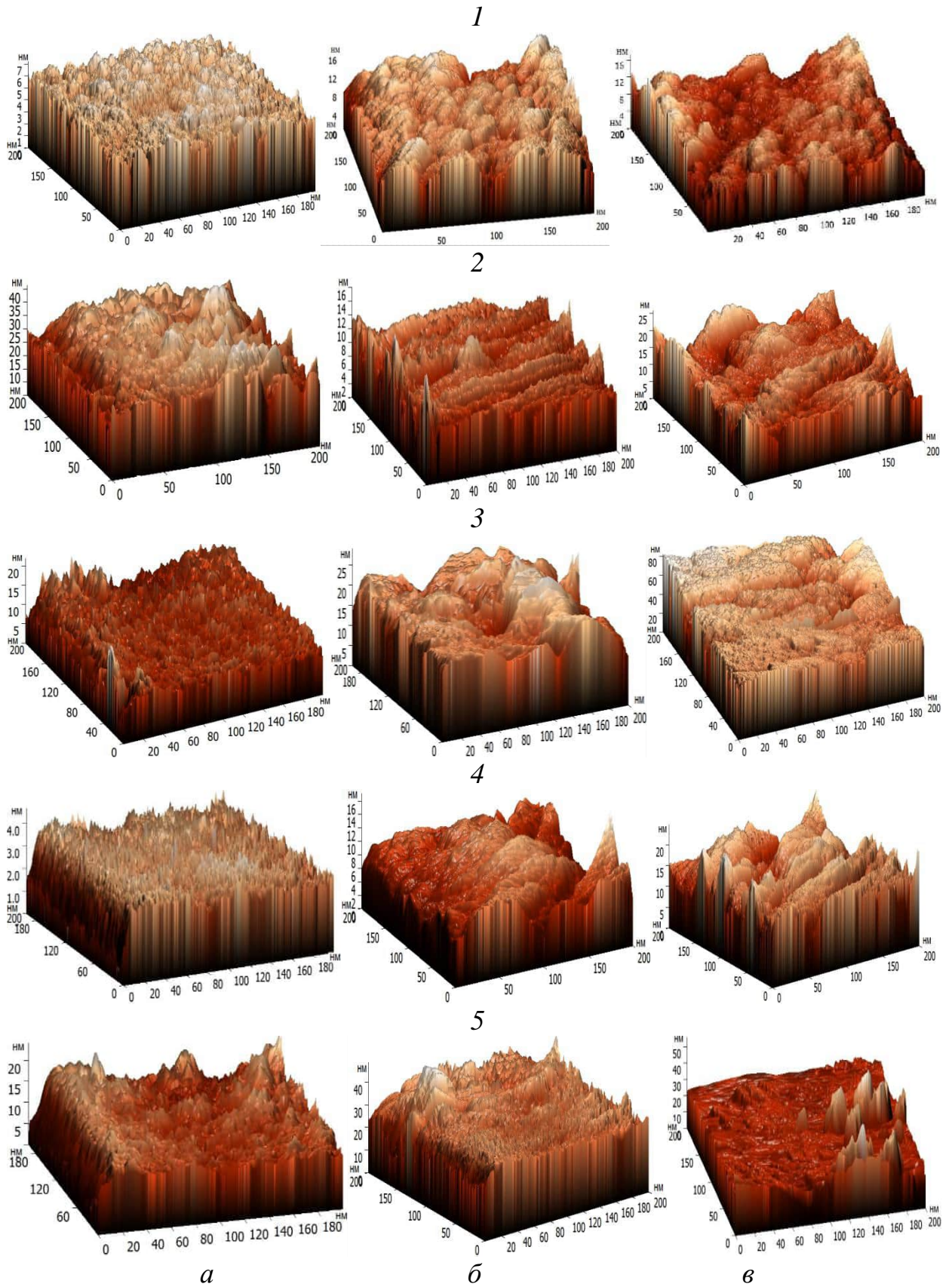


Рис. 3.16 3D-зображення рельєфу зовнішньої поверхні сплавів: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$, де *a* – вихідні; відпалені: *б* – у повітряній, *в* – у вакуумі

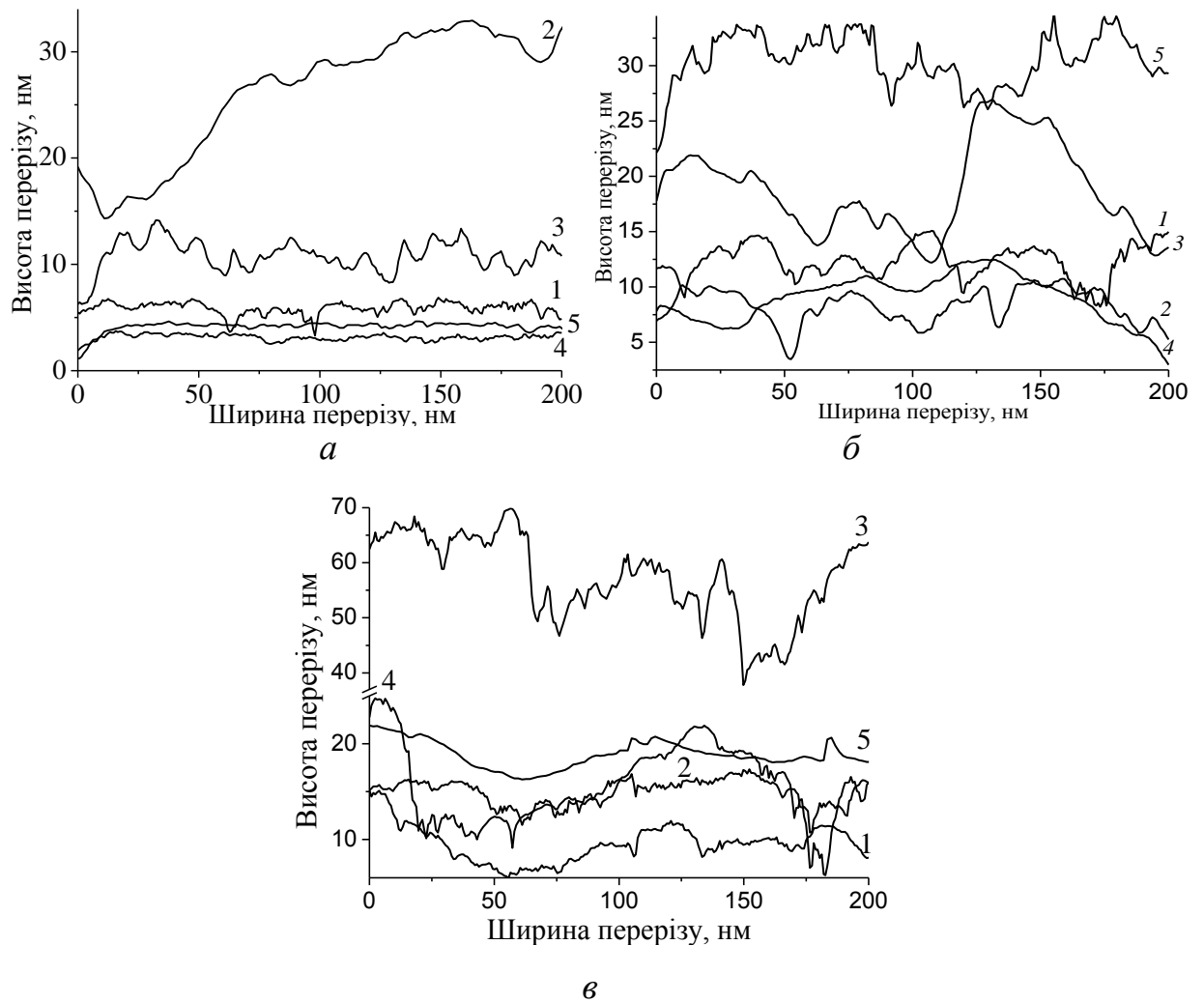


Рис. 3.17 Профіль вертикального перерізу зовнішньої поверхні досліджуваних АМС: *а* – вихідні; відпалені: *б* – у повітрі та *в* – у вакуумі; 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$

На основі даних отриманих методом АСМ визначені за програмою Nova основні параметри шорсткості: середнє значення шорсткості R_a , середньо-квадратичне значення шорсткості R_q , параметр асиметрії R_{sk} , коефіцієнт надлишку R_{ka} та максимальну різницю між підвищеннями та заглибленнями по десяти точках R_z . У табл. 3.10 наведено параметри шорсткості контактної та зовнішньої поверхонь АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$. Як видно параметр R_a відпалених зразків збільшується, порівняно з вихідними. При цьому також збільшуються значення параметрів R_q та R_z .

Унаслідок відпалу АМС параметр асиметрії є від'ємним та не змінює знак, що свідчить про відсутність значних структурних перебудов. Профіль з від'ємним параметром асиметрії характеризується глибокими впадинами на фоні гладкої поверхні. Збільшення параметрів шорсткості відбувається за рахунок легування та відпалу при різних умовах.

З даних наведених у табл. 3.10 видно, що як для вихідного зразка АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Gd}_2$ так і для відпаленого у повітрі та у вакуумі, значення параметра середньоарифметичної шорсткості є найвищим, що свідчить про найвищий ступінь мофіцікації під час відпалу поверхні саме цього сплаву. Найбільша відстань між максимумом та мінімумом R_q , характерна для відпаленого у вакуумі сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Gd}_2$, де $R_q = 12,58$ нм. Нелегований вихідний сплав має найменше значення шорсткості, тобто є найгладкішим. Параметр асиметрії $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Dy}_2$, відпаленого у вакуумі, є найбільшим $R_{sk} = -1,63$. Внаслідок легування сплаву Тб поверхня відпаленого сплаву найбільш фрактальна з глибокими впадинами порівняно з іншими легованими зразками. Значення R_{sk} вихідного зразка $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Tb}_2$ є найменшим $-1,74$, тобто поверхня сплаву найбільш неоднорідна.

У випадку АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Gd}_2$ відпаленого у вакуумі значення коефіцієнту надлишку від'ємне, а решти відпалених сплавів – додатні. Тобто крива розподілу густини ймовірності цього сплаву має нижчу та пологішу вершину, решта сплавів – вищу та гострішу.

Таблиця 3.10 Параметри шорсткості контактної (κ) та зовнішньої (ζ) поверхонь вихідних та відпалених сплавів $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ 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

Вихідні зразки						
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
	ζ	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
	ζ	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
	ζ	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
	ζ	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
	ζ	0,32	0,45	-0,65	7,73	3,97
відпалені у атмосфері повітря						
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	κ	2,16	2,78	0,26	0,23	10,73
	ζ	1,32	1,68	-0,54	0,94	9,31
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	κ	3,76	5,03	-0,58	1,55	22,25
	ζ	1,33	1,69	-0,40	0,59	8,16
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	κ	6,84	8,98	-0,32	0,04	25,56
	ζ	2,40	3,25	-0,49	1,43	14,60
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	κ	3,15	4,05	-0,81	0,69	14,00
	ζ	1,54	1,97	-0,41	0,40	8,66
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	κ	3,09	4,66	-0,60	2,75	17,83
	ζ	1,90	2,86	1,91	18,23	27,04
відпалені у вакуумі						
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	κ	2,68	3,34	-0,22	0,07	12,06
	ζ	1,61	2,00	0,10	-0,06	8,68
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	κ	3,92	5,25	-1,10	5,22	29,31
	ζ	1,91	2,57	-0,21	1,33	12,92
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	κ	10,42	12,58	-0,33	-0,63	33,85
	ζ	8,27	11,63	-1,39	3,18	41,22
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	κ	4,41	5,71	-0,50	0,61	27,69
	ζ	2,45	3,10	-0,62	0,55	12,63
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	κ	3,16	5,19	-1,63	19,17	50,13
	ζ	2,99	4,37	-1,16	5,45	24,59

Оскільки у стрічок АМС розрізняють контактну та зовнішню поверхні, то параметри шорсткості розраховано для обох поверхонь зразків АМС. Параметр шорсткості R_a відпалених зразків є більшим ніж вихідних. При відпалі також збільшуються значення параметрів R_q та R_z .

Параметр асиметрії від'ємний для вихідних зразків та не змінює знаку внаслідок одногодинного відпалу при температурі першої стадії кристалізації, що свідчить про найменше переструктурування поверхні сплавів. Профіль з від'ємним параметром асиметрії характеризується глибокими впадинами на фоні гладкої поверхні. Збільшення параметрів шорсткості відбувається за рахунок легування та відпалу при різних умовах. Значення параметру середньоарифметичної шорсткості сплаву $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ відпаленого у вакуумі є найвищим з найбільшою відстанню між максимумом та мінімумом ($R_q = 11,63$ нм). Вихідні сплави $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ мають найменше значення шорсткості, тобто їх поверхня найгладша.

У АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$, відпаленого у атмосфері повітря, параметр асиметрії є найбільшим $R_{sk} = 1,91$. Поверхня відпаленого сплаву легуваного Dy є найбільш фрактальна та характеризується більшими підвищеннями на поверхні. У вихідного зразка $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ значення $R_{sk} = -1,95$ є найменшим, тобто поверхня сплаву є найбільш неоднорідною.

Для усіх легуваних АМС значення коефіцієнтів надлишку є додатними. Тобто криві розподілу густини ймовірності сплавів мають гостріші та високі вершини.

Розподіл кількості зерен за розміром отримано на площі поверхні АМС – 200×200 нм². На рис. 3.18 наведено розподіл зерен за розміром на контактній поверхні стрічок АМС. Легування та відпал у різних умовах, помітно змінює картину розподілу зерен за розміром кожного сплаву. Наприклад, простежується максимальна кількість зерен ≈ 520 у вихідного зразка сплаву $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, а відпаленого у вакуумі ≈ 320 , при цьому розмір зерен збільшився від ≈ 21 – 23 нм до ≈ 40 – 44 нм, очевидно АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ більш реакційноздатний від вихідного нелегованого під час процесу їх

виготовлення методом НШОР. Однак, поверхня нелегованого сплаву покрита дрібнодисперсними зернами.

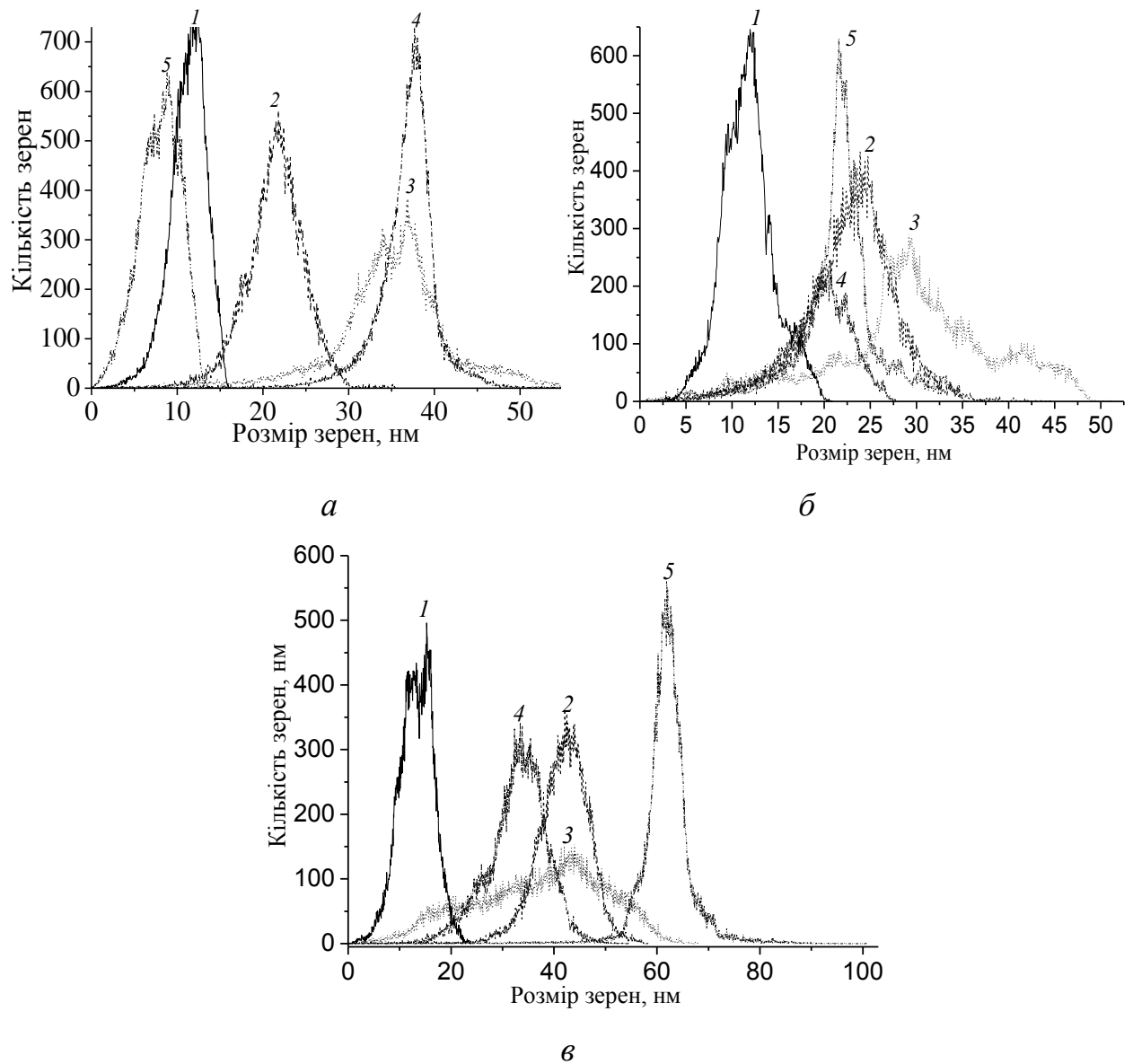


Рис. 3.18 Розподіл кількості зерен за розмірами контактної поверхні АМС площею $200 \times 200 \text{ нм}^2$: *a* – вихідні; відпалені: *б* – у повітрі та *в* – у вакуумі; 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$

На рис. 3.19 наведено розподіл структурних одиниць за розмірами зовнішньої поверхні вихідних та відпалених АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$. Після термічної обробки кількість та розмір зерен на поверхні змінюється.

Наприклад, на поверхні вихідного сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ максимальна кількість зерен має розмір ~ 11 нм, тоді як на поверхні відпаленого у повітрі зразка розмір максимальної кількості нанотворень рівна ~ 17 нм, а у вакуумі ~ 62 нм.

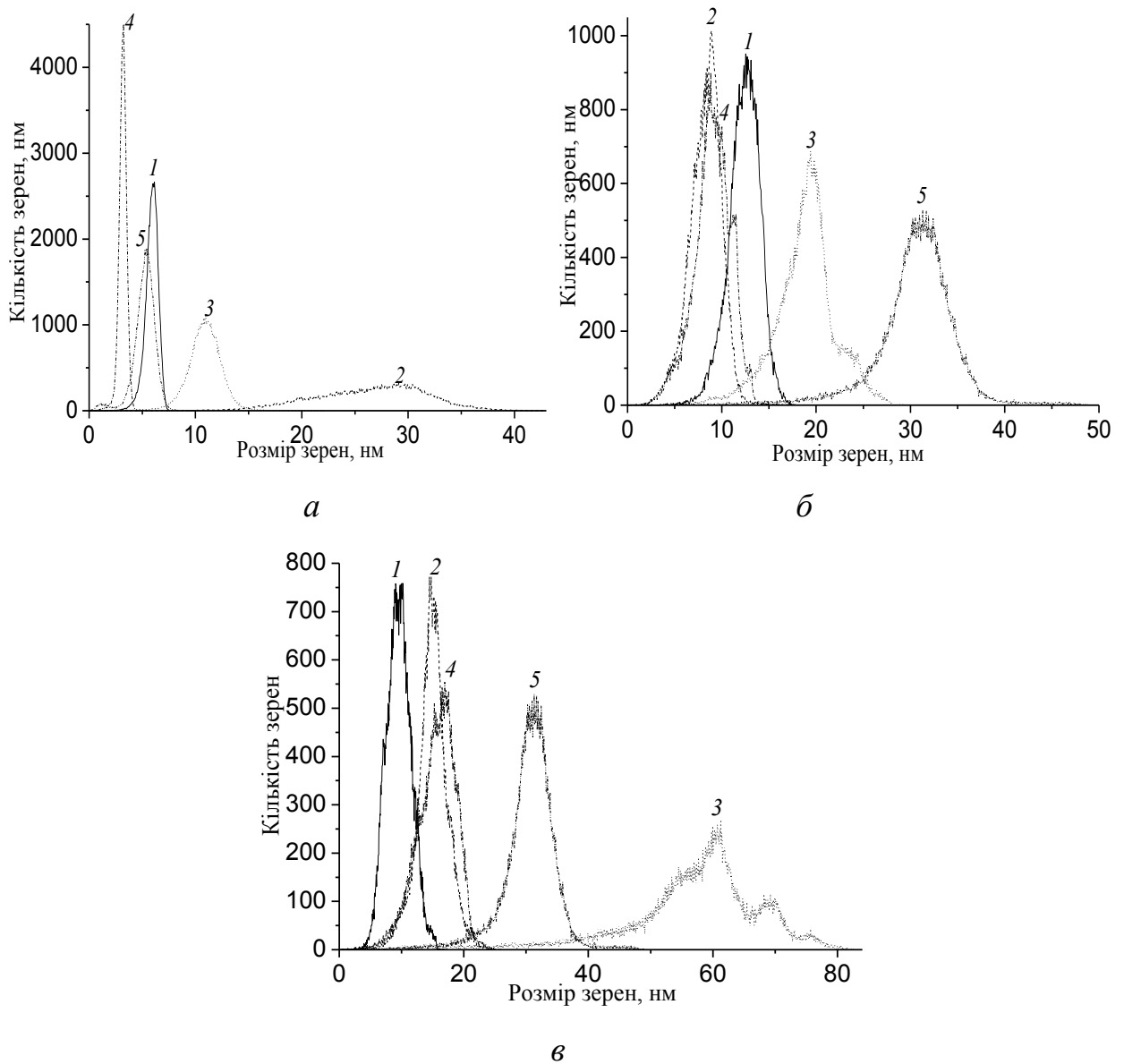


Рис. 3.19 Розподіл кількості зерен за розмірами зовнішньої поверхні АМС площею 200×200 нм²: *a* – вихідні; відпалені: *б* – у повітрі та *в* – у вакуумі; 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$

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

Таким чином, наноггеометрія поверхні є важливою характеристикою аморфних матеріалів та залежить від багатьох факторів, а саме методу синтезу аморфних сплавів, їхнього композиційного складу чи модифікації АМС.

Результати наших досліджень, які лягли в основу цього розділу, опубліковано в [162, 167–170].

3.4 Морфологія поверхні АМС систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) методом СЕМ

Рельєф поверхні досліджуваних аморфних сплавів також досліджено методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Як видно з рис. 3.20–3.22 елементний склад поверхні визначає її морфологію. На рис. 3.20 наведено зображення контактної поверхні вихідних сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) та показано рельєф АМС, який утворився внаслідок синтезу методом melt spinning на мідний охолоджуючий барабан.

Видно, що поверхня нелегованого сплаву вкрита дефектними оксидними шарами. Легування 2 ат. % RE приводить до гомогенізації поверхневих шарів.

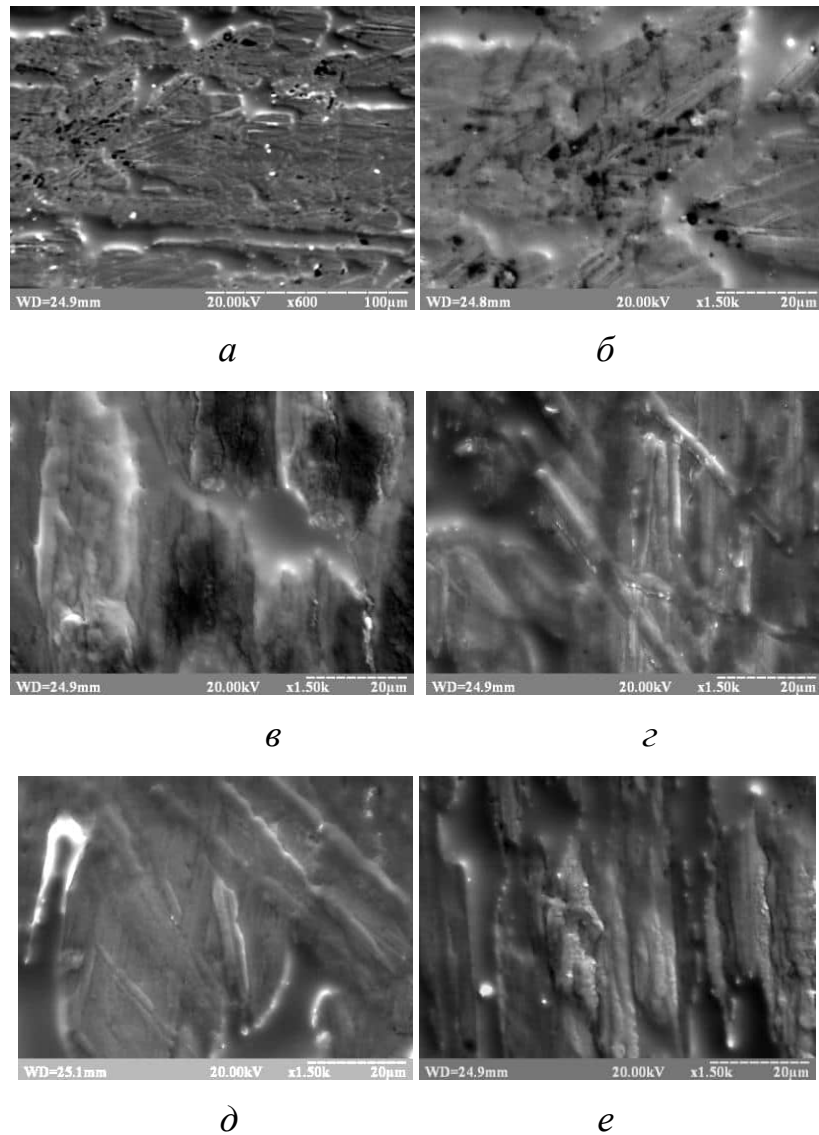


Рис. 3.20 Мікрофотографії контактної поверхні вихідного зразка АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ зі збільшенням: *a* – $\times 600$, *б* – $\times 1500$; і вихідних легованих зразків АМС зі збільшенням $\times 1500$: *в* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; *г* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; *д* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; *е* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$

Відпал АМС при температурах фазових переходів змінює морфологію поверхні АМС (рис. 3.21–3.22). АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ відпалено за $T = 696$ К, а леговані АМС за $T = 798$ К протягом 1 год. Методами СЕМ та ЕДС спостерігали морфологію та елементний склад відпалених контактних поверхонь сплавів. Із СЕМ–зображень видно, що відпал приводить до утворення щільних оксидних шарів (рис. 3.21–3.22).

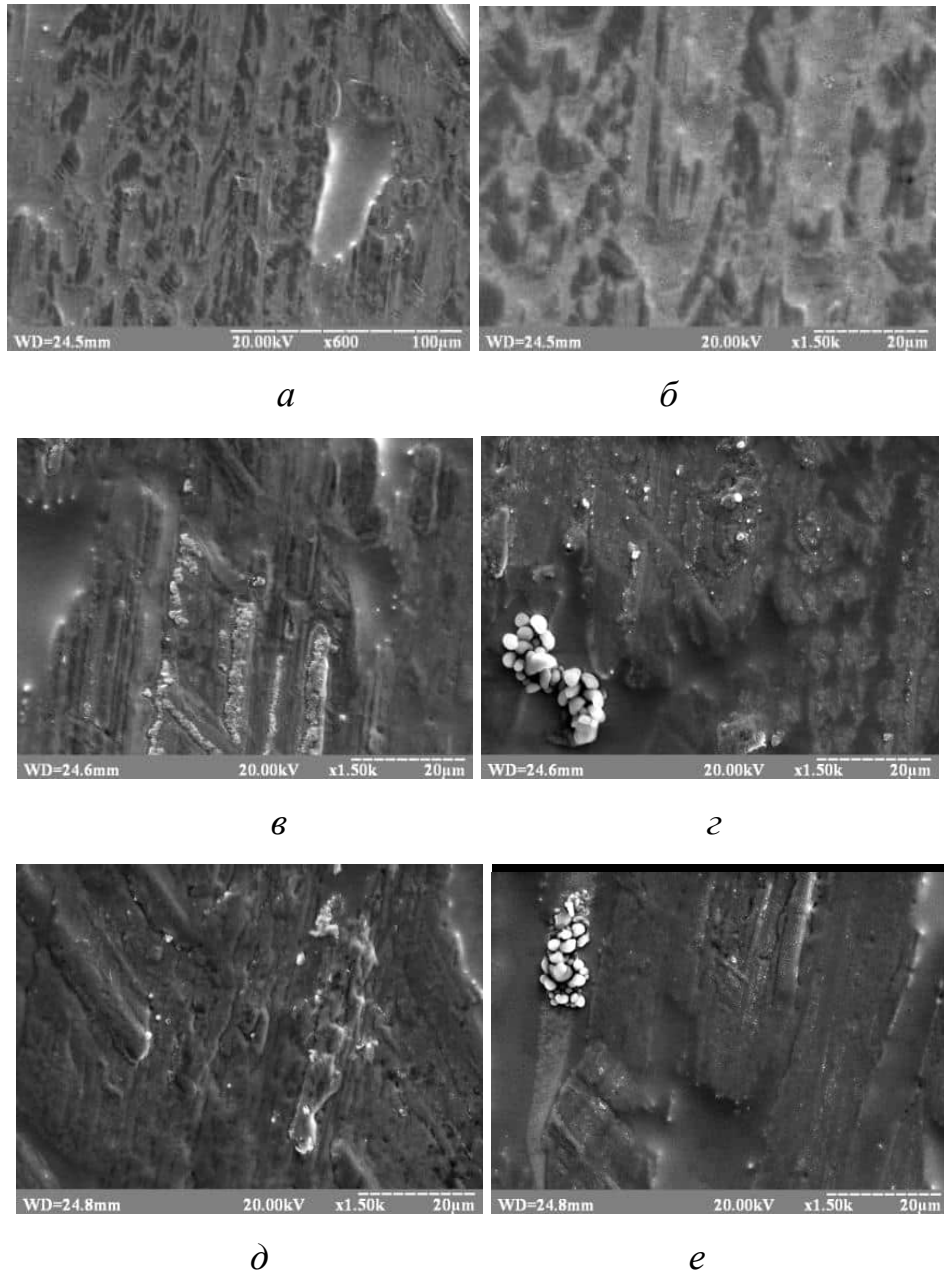


Рис. 3.21 Мікрофотографії контактної поверхні відпаленого у атмосфері повітря зразка АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ зі збільшенням: *a* – $\times 600$, *б* – $\times 1500$; і відпалених в атмосфері повітря легованих зразків АМС зі збільшенням $\times 1500$: *в* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; *г* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; *д* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; *е* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$

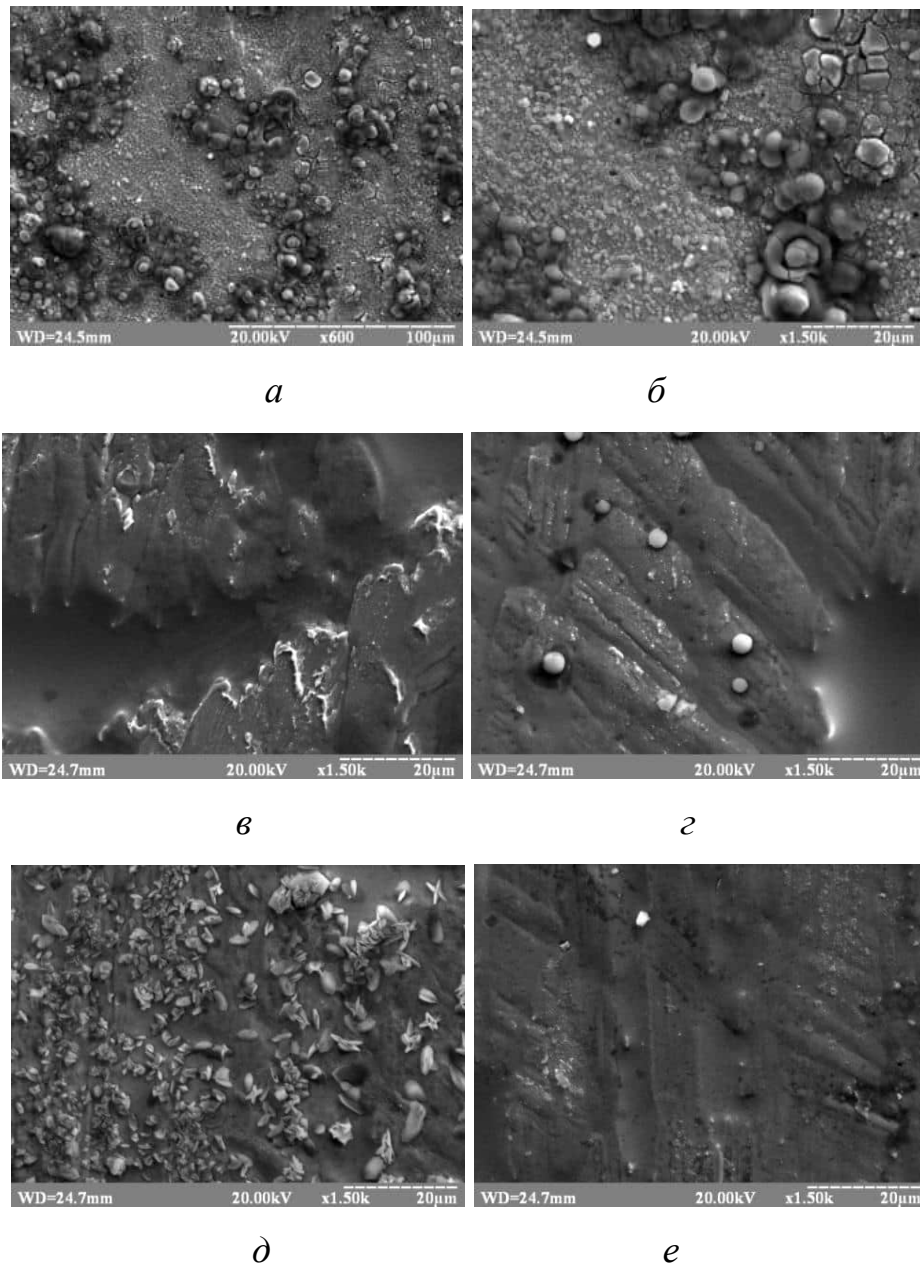


Рис. 3.22 Мікрофотографії контактної поверхні відпаленого у вакуумі зразка АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ зі збільшенням: *a* – $\times 600$, *б* – $\times 1500$; і відпалених у вакуумі легованих зразків АМС зі збільшенням $\times 1500$: *в* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; *г* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; *д* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; *е* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$

Елементний склад контактної поверхні АМС досліджено методом енергодисперсійного аналізу (табл. 3.11). Як видно із результатів таблиці 3.11 на поверхні вихідних зразків концентруються на 1,5 – 2,0 ат. % заліза більше ніж закладено у шихті, Nb на поверхні виявлено також у 2 рази більше. Кількість Fe та Nb всіх легованих RE АМС, практично, однакова.

Концентрація Y та Tb у приповерхневих оксидних шарах в порівнянні із закладеною у формулі у 1,5 рази вища.

Таблиця 3.11 Концентрація (в ат. % ± 5 %) компонентів на контактній поверхні вихідних та відпалених АМС: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$

АМС	Вихідна поверхня				Відпалені на повітрі				Відпалені у вакуумі			
	Fe	Nb	B+O	RE	Fe	Nb	B+O	RE	Fe	Nb	B+O	RE
1	86,95	4,42	8,83	-	93,04	4,14	2,82	-	93,27	4,37	2,36	-
2	82,21	4,58	10,25	2,96	80,51	4,13	12,30	3,06	85,80	7,13	2,58	4,49
3	84,92	4,71	8,72	1,65	77,42	3,71	17,54	1,33	84,33	6,75	3,90	5,02
4	83,21	4,42	9,10	3,27	78,32	3,37	17,53	0,78	84,98	6,39	7,21	1,42
5	83,81	4,01	10,76	1,42	77,71	3,95	16,86	1,48	83,80	7,02	3,92	5,26

Із результатів енергодисперсійної мікроскопії (табл. 3.11) видно, що внаслідок відпалу в атмосфері повітря на поверхні АМС виявлено менше заліза, ніж закладено у вихідних зразках, очевидно, Fe екранується оксидами. У сплаві легованому Tb, його вміст внаслідок відпалу у повітрі зменшується у 4 рази, а у вакуумі у ~ 2 рази. Кількості Nb на поверхні після термообробки виявлено менше, порівняно з вихідними зразками.

Унаслідок відпалу у вакуумі на поверхні кількісно в ат. % заліза залишається, практично, сталою, однак збільшується вміст Nb на поверхні. Унаслідок термічної обробки у вакуумі концентрація Y фіксується в приповерхневих оксидних шарах у 1,5 рази вища в порівнянні із концентрацією закладеною у шихті.

Для того, щоб показати руйнування оксидних шарів, які утворюються під час синтезу, АМС витримували 30 с в розчині 37 % HF, потім ретельно промивали і контролювали вигляд поверхні АМС. На СЕМ-зображеннях вихідних сплавів після витримання у HF простежуються ділянки із різною контрастністю (рис. 3.23). На рис. 3.24, 3.25 показано СЕМ-зображення відпалених зразків після витримання у HF.

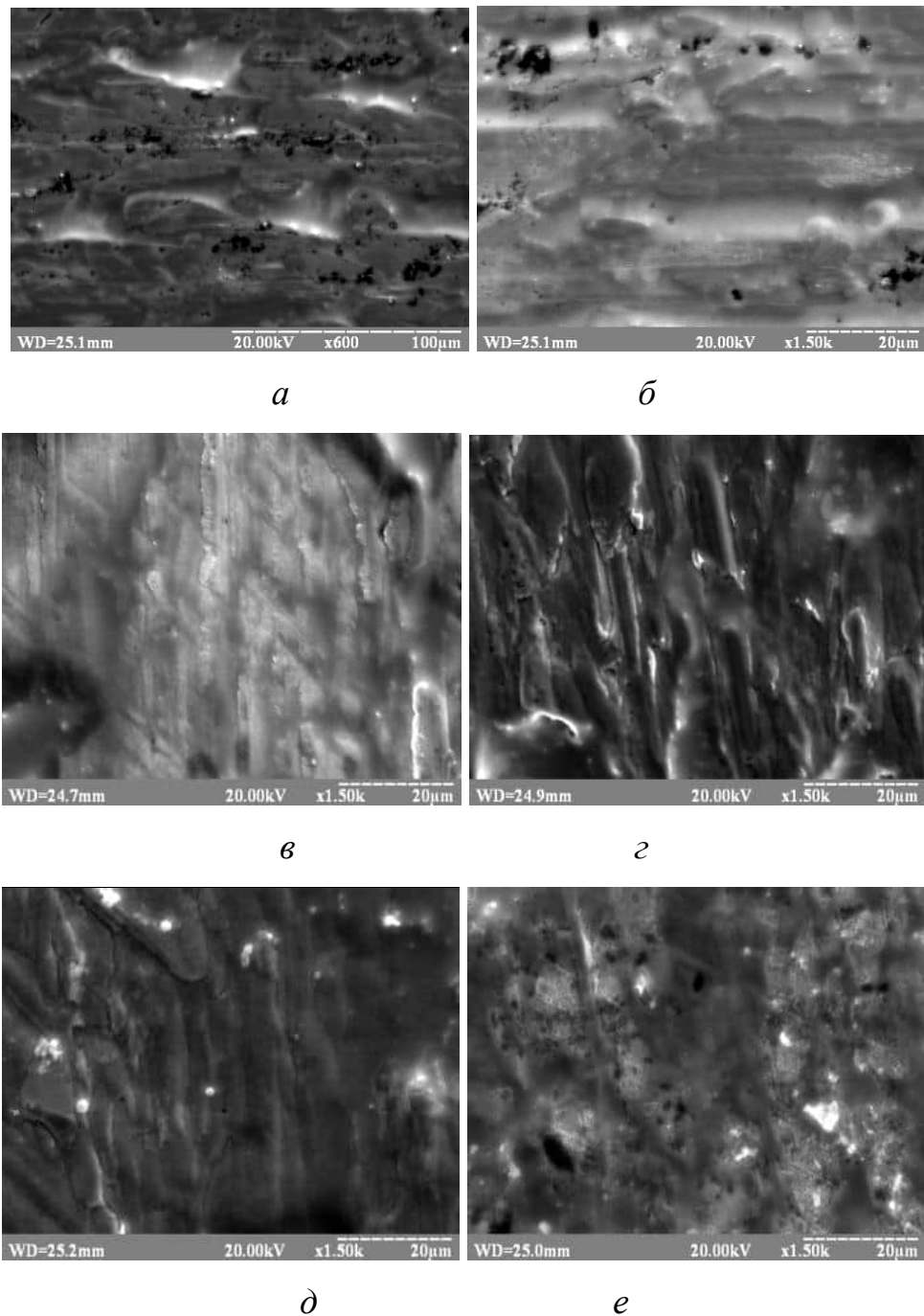


Рис. 3.23 Мікрофотографії контактної поверхні вихідного зразка АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ зі збільшенням: *a* – $\times 600$, *б* – $\times 1500$; і вихідних легованих зразків АМС зі збільшенням $\times 1500$: *в* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; *г* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; *д* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; *е* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ попередньо витриманих у розчині HF, час травлення 30 с

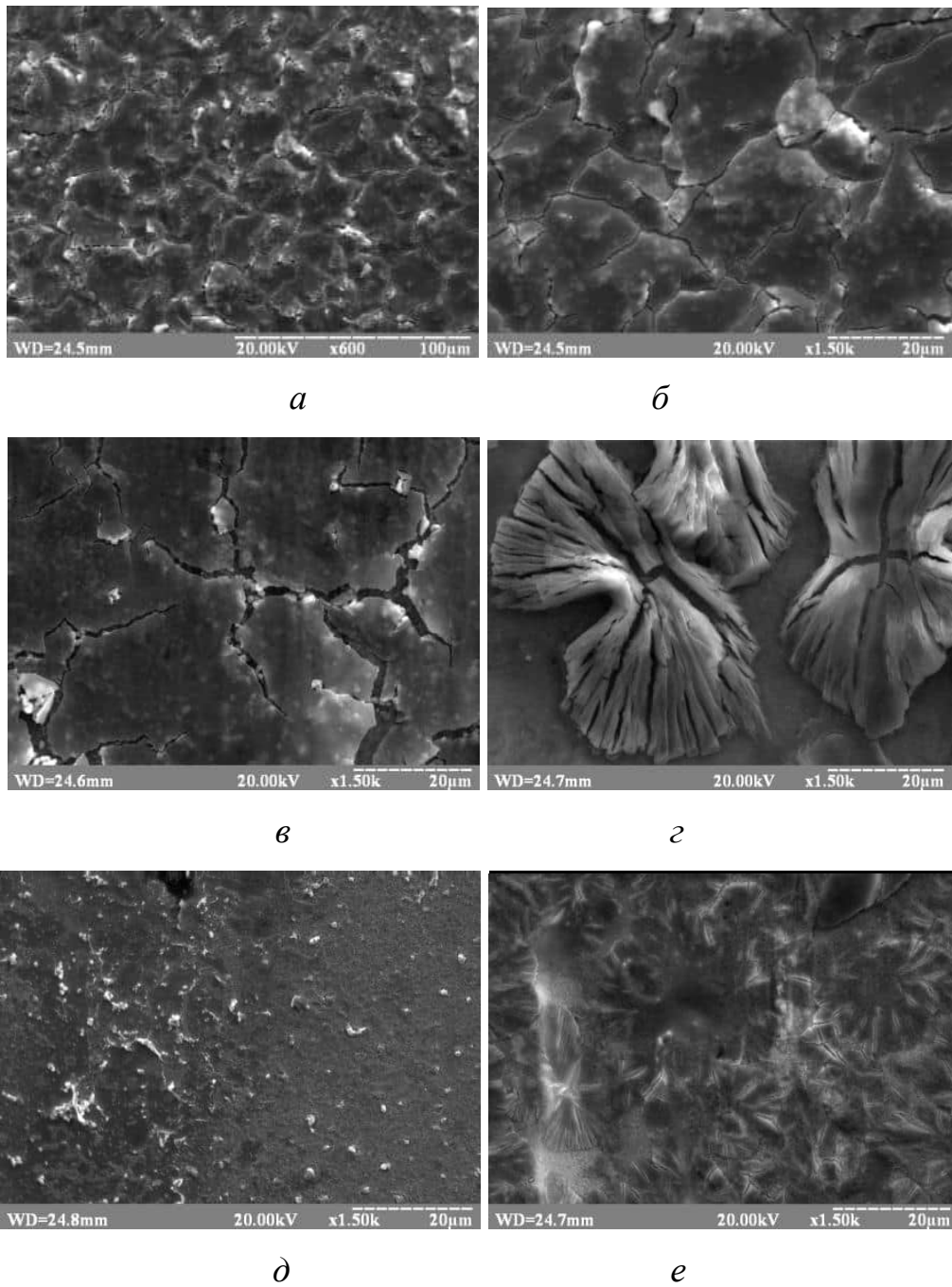


Рис. 3.24 Мікрофотографії контактної поверхні відпаленого у атмосфері повітря зразка АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ зі збільшенням: *a* – $\times 600$, *б* – $\times 1500$; і відпалених в атмосфері повітря легованих зразків АМС зі збільшенням $\times 1500$: *в* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; *г* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; *д* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; *е* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ попередньо витриманих у розчині HF, час травлення 30 с

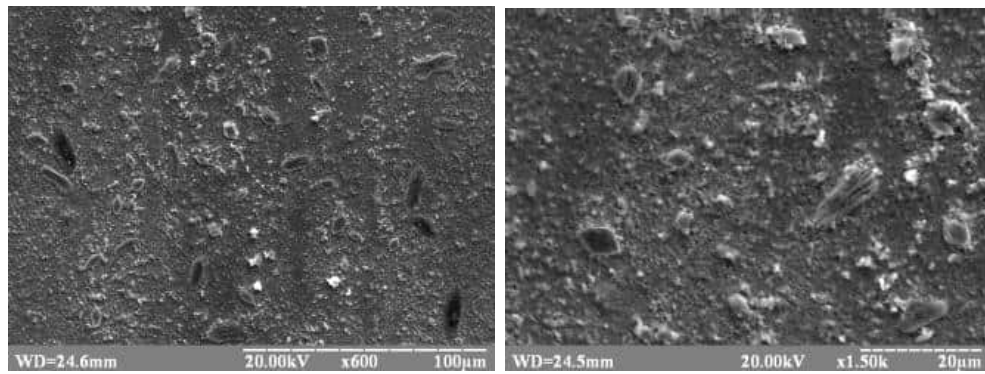
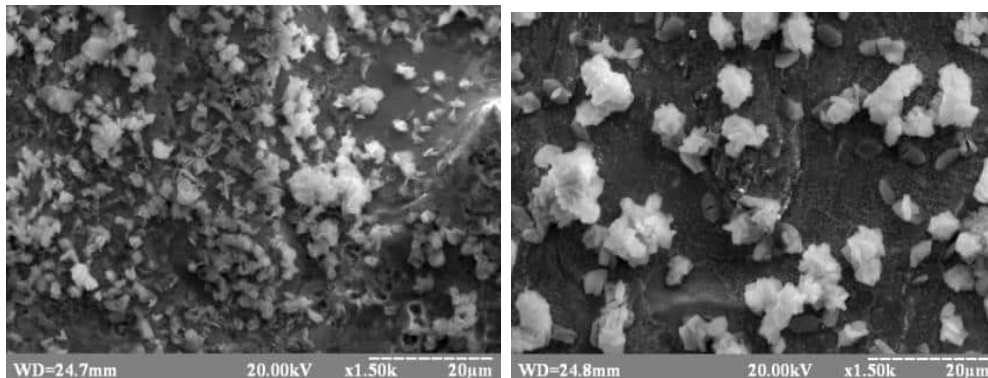
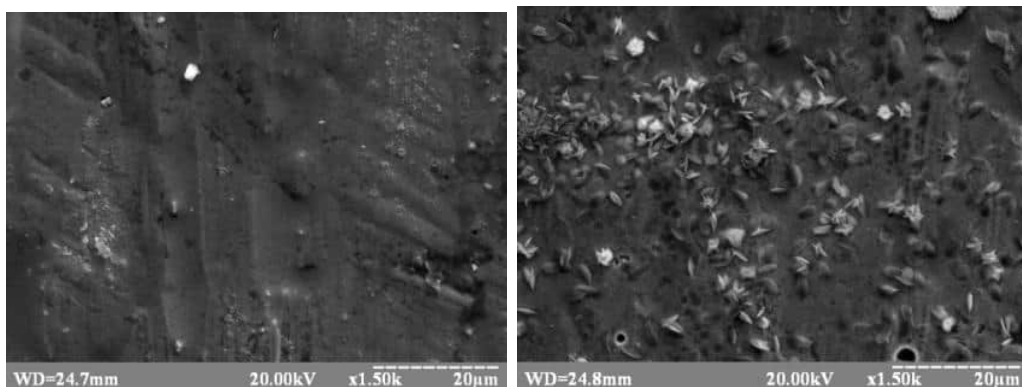
*a**б**в**г**д**е*

Рис. 3.25 Мікрофотографії контактної поверхні відпаленого у вакуумі зразка АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$ зі збільшенням: *a* – $\times 600$, *б* – $\times 1500$; і відпалених у вакуумі легованих зразків АМС зі збільшенням $\times 1500$: *в* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Y}_2$; *г* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Gd}_2$; *д* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Tb}_2$; *е* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Dy}_2$ попередньо витриманих у розчині HF, час травлення 30 с

Зображення контактної поверхні вихідних АМС є розмиті (рис. 3.20), без чітких рельєфних особливостей. Після занурення у HF на поверхні

проявляються чіткі неокиснені ділянки, на яких оцінено елементний склад методом енергодисперсійного аналізу (табл. 3.12).

Таблиця 3.12 Концентрація (в ат.% ± 5 %) компонентів на контактній поверхні вихідних та відпалених АМС: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ попередньо витриманих у розчині HF, час травлення 30 с

АМС	Вихідна поверхня				Відпалені на повітрі				Відпалені у вакуумі			
	Fe	Nb	B+O	RE	Fe	Nb	B+O	RE	Fe	Nb	B+O	RE
1	87,11	4,93	7,96	-	94,03	4,56	1,41	-	94,80	4,11	1,09-	-
2	81,25	4,24	11,80	2,71	74,89	3,92	18,31	2,88	82,58	6,97	6,06	4,39
3	82,29	4,34	11,20	2,17	74,68	3,57	19,87	1,88	81,78	6,35	7,23	4,64
4	83,02	4,41	11,65	0,92	78,36	3,84	16,22	1,58	86,35	6,11	5,66	1,88
5	83,42	4,41	11,24	0,93	61,90	3,19	33,90	1,01	83,29	5,89	6,53	4,29

Як видно із результатів таблиць 3.11 та 3.12 на контактній поверхні вихідних сплавів кількість RE до та після контакту з HF змінюється. Майже втричі зменшується концентрація Tb на поверхні, це означає що Tb бере участь у формуванні оксидно-гідроксидних шарів і легко розчиняючись в HF залишає поверхню, аналогічно і Dy. Gd не може інтеркалюватись у структуру оксидних шарів і, таким чином, концентрується у приповерхневих оксидних шарах.

Вміст Dy відпалених в атмосфері повітря зразків, зменшується при знятті первинного оксидного шару, а концентрація Gd збільшується. Це означає, що Tb та Dy не у повній мірі інтеркалюються у оксидні поверхневі структури, а концентруються у приповерхневому підоксидному шарі. Додатки Tb та Dy беруть участь у формуванні оксидних поверхневих шарів. Ця різниця у елементному складі відображається на природі оксидних шарів.

Кількість RE до та після контакту з HF контактної поверхні АМС відпалених у вакуумі суттєво не змінюється. Однак при контакті із HF зменшується концентрація Y та Dy на поверхні, це означає, що вони беруть

участь у формуванні оксидно-гідроксидних шарів і легко розчиняються у HF та залишають поверхню. Концентрація Tb збільшується.

Отже, як показали дослідження методом електронної мікроскопії та енергодисперсійного аналізу будь-який вплив на контактну поверхню АМС, описаний вище, практично, не змінює вмісту RE на поверхні АМС, окрім сплаву легованого тербієм. Під час витримування АМС 30 с у розчині HF відбувається розчинення оксидно-гідроксидних шарів, на контактній поверхні стрічки АМС, і концентрація RE змінюється.

Відпал на повітрі АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Gd}_2$ приводить до деякого зменшення Gd в приповерхневих шарах контактної поверхні порівняно з вихідним та відпаленим у вакуумі сплавами. Унаслідок відпалу у різних умовах поверхневі шари контактної поверхні, легованого тербієм сплаву, збіднюються вмістом тербію у порівнянні із вихідним сплавом. Слід зауважити, що внаслідок відпалу у вакуумі концентрація всіх RE зростає у 1,5–2 рази, окрім тербію (рис. 3.26).

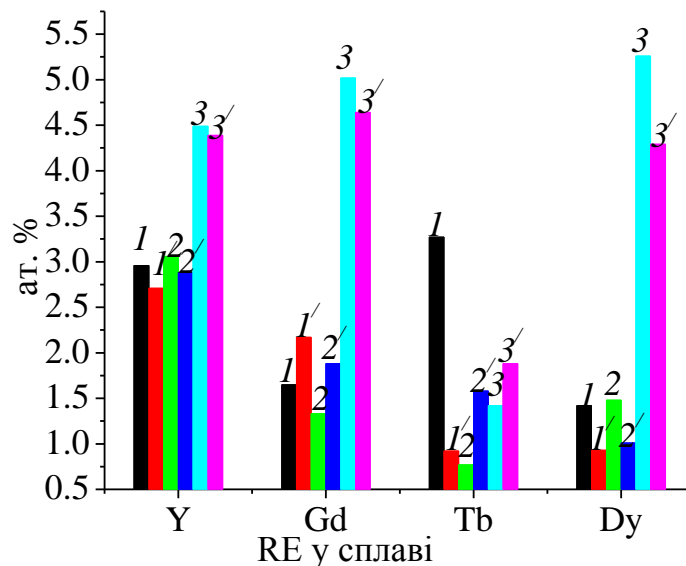


Рис. 3.26 Вміст RE на контактній поверхні зразків АМС систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{RE}_2$: 1 – вихідних, 1' – вихідних витриманих у HF; 2 – відпалених у повітрі, 2' – відпалених у повітрі та витриманих у HF; 3 – відпалених у вакуумі, 3' – відпалених у вакуумі та витриманих у HF

Методом СЕМ також досліджено рельєф зовнішньої поверхні АМС (рис. 3.27). Морфологія зовнішньої поверхні вихідних сплавів відрізняється від контактної аналогічного складу. Зовнішня поверхня АМС є більш однорідною порівняно з контактною поверхнею, що зумовлено методом синтезу аморфних стрічок.

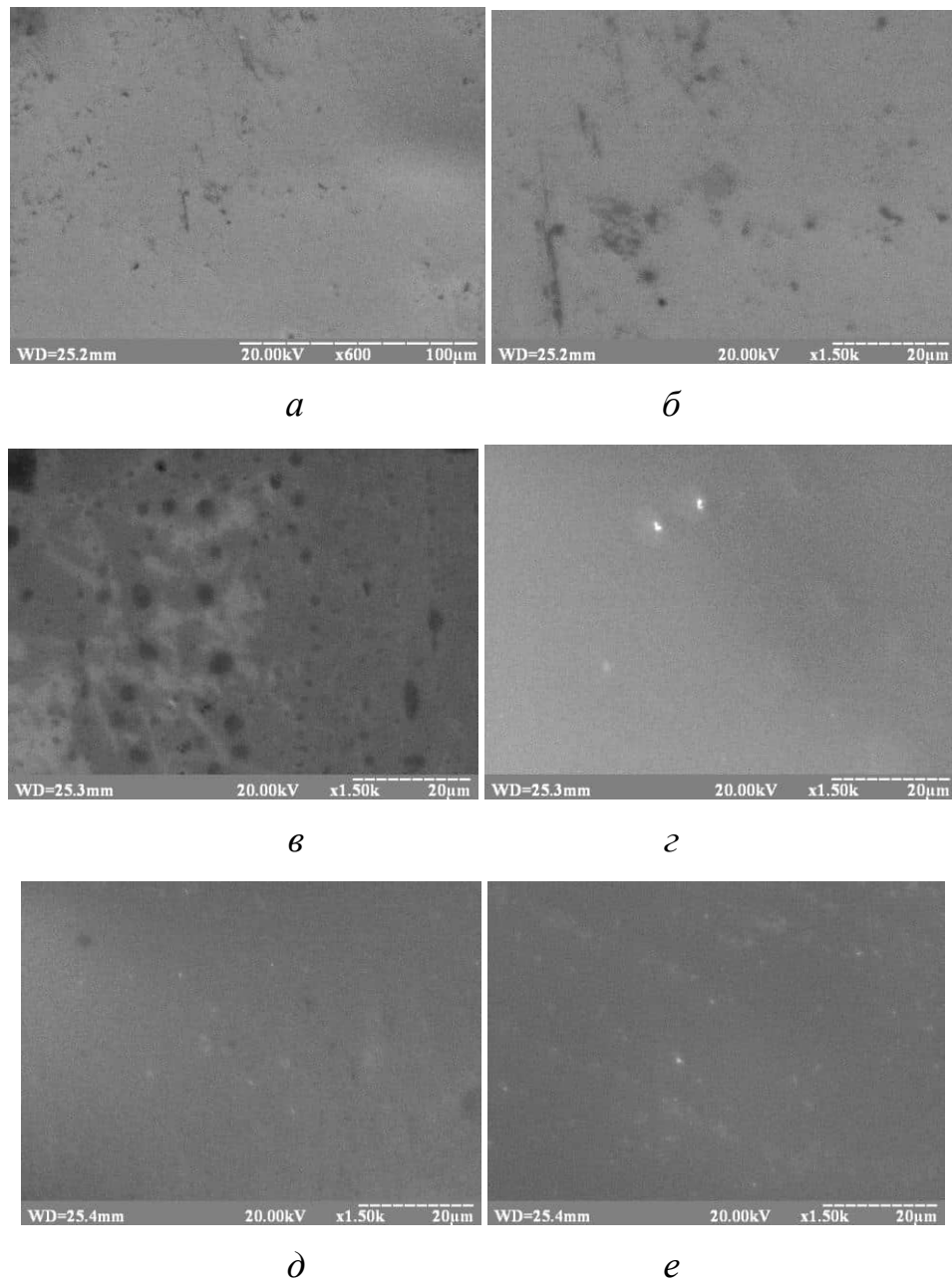


Рис. 3.27 Мікрофотографії зовнішньої поверхні вихідного зразка АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ зі збільшенням: *a* – $\times 600$, *б* – $\times 1500$; і вихідних легованих зразків

АМС зі збільшенням $\times 1500$: *в* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; *з* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; *д* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; *е* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$

Унаслідок відпалу змінюється не тільки морфологія зовнішніх поверхонь (рис. 3.28, 3.29), але й елементний склад відповідних сплавів (табл. 3.13).

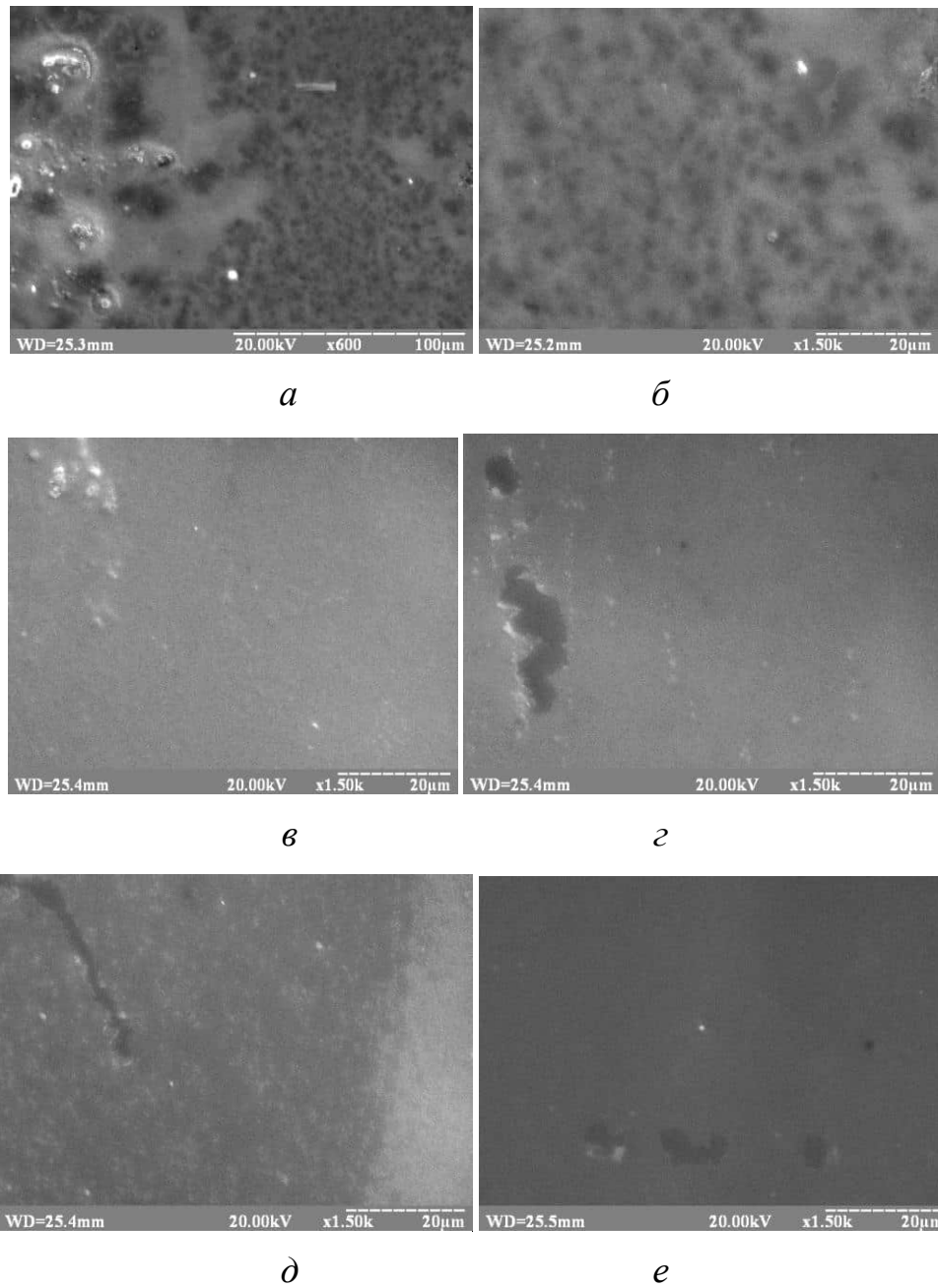


Рис. 3.28 Мікрофотографії зовнішньої поверхні відпаленого у атмосфері повітря зразка АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ зі збільшенням: *а* – $\times 600$, *б* – $\times 1500$; *і*

відпалених у атмосфері повітря легованих зразків АМС зі збільшенням $\times 1500$: *в* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; *з* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; *д* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; *е* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$

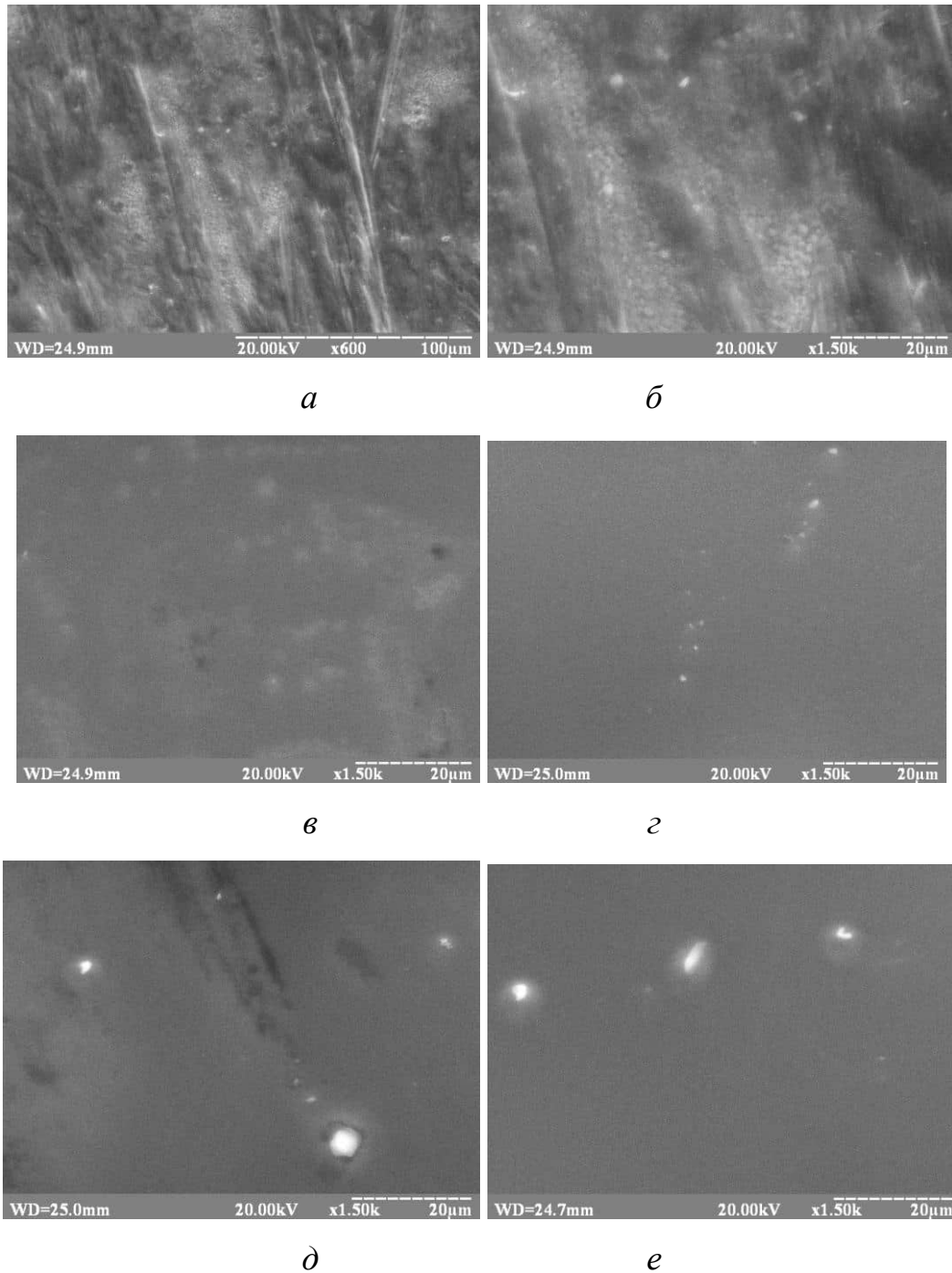


Рис. 3.29 Мікрофотографії зовнішньої поверхні відпаленого у вакуумі зразка АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ зі збільшенням: *a* – $\times 600$, *б* – $\times 1500$; і відпалених у вакуумі легованих зразків АМС зі збільшенням $\times 1500$: *в* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; *з* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; *д* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; *е* – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$

На зовнішній поверхні вихідних зразків концентруються на $\sim 2,4 - 6,0$ ат. % заліза більше ніж закладено у шихті. Ніобію на поверхні виявлено у ~ 2 рази більше, як і контактній поверхні усіх досліджених сплавів. Кількість Nb для всіх АМС, практично, однакова. У $\sim 2-2,5$ рази вища концентрація Y, Gd та Dy фіксується в приповерхневих оксидних шарах у порівнянні із складом шихти.

Таблиця 3.13 Концентрація (в ат. % ± 5 %) компонентів на зовнішній поверхні вихідних та відпалених АМС: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$

АМС	Вихідна поверхня				Відпалені на повітрі				Відпалені у вакуумі			
	Fe	Nb	B+O	RE	Fe	Nb	B+O	RE	Fe	Nb	B+O	RE
1	90,46	5,91	3,63	-	92,03	5,50	2,47	-	72,21	3,91	23,88	-
2	88,61	5,86	1,62	3,91	87,83	5,90	2,60	3,67	75,82	5,00	16,32	2,86
3	87,88	5,11	1,46	5,55	86,98	5,70	2,32	5,00	74,88	5,17	14,57	5,38
4	86,59	5,10	6,86	1,45	85,46	4,38	7,79	2,37	75,40	5,33	18,53	0,74
5	84,40	5,12	4,93	5,55	87,04	5,44	2,72	4,80	72,26	5,47	15,95	6,32

Із результатів енергодисперсійної мікроскопії (табл. 3.13) видно, що внаслідок відпалу в повітряній атмосфері на зовнішній поверхні АМС концентрується більше заліза, ніж закладено у шихті вихідних зразків, однак змінюється вміст RE на поверхні, особливо у сплаві який легований Tb, його вміст помітно менший порівняно з іншими RE у поверхневих шарах АМС.

Унаслідок термічної обробки у вакуумі на поверхні усіх сплавів виявлено Fe, практично, однаково та помітно менше, порівняно з концентрацією закладеною у шихті вихідних АМС та з концентрацією Fe на поверхні зразків відпалених у повітрі. Кількість Nb на поверхні, практично, залишається незмінною при різних умовах відпалу АМС. Однак, вміст RE на поверхні внаслідок різних термообробок відрізняється, зокрема вміст Tb як і при відпалі у повітряній атмосфері, так і у вакуумі помітно менший порівняно з іншими RE.

Таким чином, технологія отримання стрічок аморфних сплавів зумовлює відмінності рельєфу та елементного складу обох поверхонь АМС. Зокрема, вміст Fe, Nb та RE на зовнішній поверхні переважно є більшим порівняно з контактною поверхнею досліджених зразків.

Композиційний склад та морфологія поверхні АМС змінюється під дією зовнішніх факторів, зокрема під час термічної обробки та залежить від її температури, тривалості та середовища у якому відбувається нагрів. Під час відпалу у повітряній атмосфері на контактній поверхні утворюється більша кількість оксидів, зокрема заліза, які екранують його вміст на поверхні. Однак, на зовнішній поверхні вміст Fe виявлено більше, що очевидно, пов'язано з утворенням нанокристалів α -Fe. Різниця вмісту Fe на поверхнях сплавів відпалених у вакуумі, ймовірно, також пов'язано з різною швидкістю утворення α -Fe, оксидів та боридів заліза.

Результати наших досліджень, які лягли в основу цього розділу, опубліковано в [171–173].

3.5 Вплив елементного складу та термообробки на мікротвердість АМС на основі Fe

Для оцінки механічних характеристик АМС систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) використовували визначення мікротвердості (H_v) за Вікерсом. Мікротвердість визначали контактної та зовнішньої поверхонь вихідних та відпалених АМС. Аморфний сплав $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ відпалено за $T = 696 \text{ K}$, а леговані АМС за $T = 798 \text{ K}$ протягом 1 год. Механічні параметри контактної та зовнішньої поверхонь АМС відрізняються (табл. 3.14). Ця різниця зумовлена технологічним процесом виробництва аморфних стрічок. Зокрема, мікротвердість зовнішньої поверхні вихідних АМС є помітно більшою. Легування RE сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ збільшує мікротвердість обох поверхонь стрічки. Приріст мікротвердості унаслідок легування RE коливається у діапазоні 0,85–1,90 ГПа у випадку контактної поверхні та в діапазоні 3,04–3,89 ГПа зовнішньої поверхні стрічки АМС.

Відомо [174], що міцність твердих тіл зумовлена силою міжатомного зв'язку, тому збільшення значення мікротвердості сплавів легованих RE свідчить про збільшення міжатомної взаємодії. Атоми Y і Gd, Tb і Dy мають, практично, однакові атомні розміри, енергії іонізації, тому найбільш ймовірна причина зміни сил міжатомної взаємодії полягає у різній електронній конфігурації.

Атоми Y і Gd мають по 1 електрону на *d*-рівні, і, відповідно, різниця мікротвердості сплавів $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ і $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ може бути зумовлена участю в міжатомній взаємодії 4*f*-електронів атомів Gd. Різниця мікротвердості сплавів $Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$ і $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$, ймовірно, також зумовлена участю в міжатомній взаємодії 4*f*-електронів.

Найбільшим значенням мікротвердості серед легованих вихідних сплавів володіє сплав $Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$.

Таблиця 3.14 Мікротвердість контактної (*κ*) та зовнішньої (*з*) поверхонь вихідних та відпалених АМС

АМС	Поверхня	<i>H_v</i> , ГПа		
		Вихідні зразки	Відпалені в атмосфері повітря	Відпалені у вакуумі
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	<i>κ</i>	8,73±0,30	9,65±0,34	11,30±0,36
	<i>з</i>	9,44±0,32	12,81±0,28	10,52±0,32
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	<i>κ</i>	9,91±0,35	14,77±0,30	9,28±0,26
	<i>з</i>	12,48±0,18	12,42±0,29	10,30±0,27
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	<i>κ</i>	9,58±0,28	11,18±0,27	9,76±0,34
	<i>з</i>	12,81±0,33	12,48±0,22	9,78±0,37
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	<i>κ</i>	9,84±0,31	10,35±0,29	10,29±0,36
	<i>з</i>	12,93±0,27	11,86±0,34	9,99±0,15
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	<i>κ</i>	10,63±0,37	15,61±0,24	11,75±0,32
	<i>з</i>	13,33±0,32	12,42±0,35	9,59±0,34

Відпал змінює механічні властивості досліджуваних АМС. У сплавів відпалених у атмосфері повітря мікротвердість зовнішньої поверхні сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ є більшою порівняно зі значеннями мікротвердості зовнішніх

поверхонь легованих сплавів. Значення мікротвердості контактної поверхні сплавів $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ є більшими порівняно з контактною поверхнею відпаленого сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$. Відпал у атмосфері повітря зумовлює приріст мікротвердості контактної поверхні та незначне зменшення H_v зовнішньої поверхні легованих сплавів. Зменшення мікротвердості зовнішньої поверхні легованих сплавів пов'язано з тим, що кількість кластерів як потенційних зародків є настільки великою і при збільшенні розмірів вони починають стикатися одне з одним, що своєю чергою, призводить до утворення великої кількості дефектів, які спричиняють виявлене експериментально зменшення мікротвердості.

Термообробка у різних умовах чинить різний вплив на механічні властивості аморфних сплавів на основі Fe. Відпал у вакуумі приводить до поверхневої кристалізації. За результатами АСМ, утворення кристалів на поверхні сприяє збільшенню шорсткості, що зумовлює дефектну структуру поверхні сплавів, яка є однією з причин зменшення мікротвердості.

Із отриманих результатів, бачимо, що відпал сприяє зменшенню різниці між механічними властивостями контактної та зовнішньої поверхонь відповідних сплавів, не зменшуючи при цьому мікротвердості зразків АМС.

На основі значень мікротвердості досліджених аморфних сплавів розраховано значення границь текучості (σ_m) контактної та зовнішньої поверхонь вихідних та відпалених АМС (табл. 3.15), тобто напруження в АМС, при якому він починає деформуватися пластично.

Значення параметрів σ_m лежать в межах 2728–4166 МПа для вихідних сплавів та в межах 3016–4878 МПа для відпалених у атмосфері повітря сплавів, що вказує на високу механічну тривкість сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy).

Таблиця 3.15 Границі текучості контактної (κ) та зовнішньої (ζ) поверхонь вихідних та відпалених АМС

АМС	Поверхня	σ_m , ГПа		
		Вихідні зразки	Відпалені у атмосфері повітря	Відпалені у вакуумі
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	κ	2,73±0,09	3,02±0,11	3,53±0,11
	ζ	2,95±0,10	4,00±0,09	3,29±0,10
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	κ	3,10±0,11	4,62±0,09	2,90±0,08
	ζ	3,90±0,06	3,88±0,09	3,22±0,08
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	κ	2,99±0,09	3,49±0,08	3,05±0,11
	ζ	4,00±0,10	3,90±0,07	3,06±0,12
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	κ	3,08±0,10	3,23±0,09	3,22±0,11
	ζ	4,04±0,08	3,71±0,11	3,12±0,05
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	κ	3,32±0,12	4,88±0,08	3,67±0,10
	ζ	4,17±0,10	3,88±0,11	3,00±0,11

Одержані значення мікротвердості та границь текучості засвідчують високу механічну стійкість досліджених сплавів, яка не знижується під впливом термообробки у різних умовах. Легування RE сприяє підвищенню мікротвердості, а також границь текучості АМС систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy), що розширює галузі їхнього використання, де необхідна висока механічна тривкість металевих матеріалів.

Результати наших досліджень, які лягли в основу цього розділу, опубліковано в [175, 176].

3.6 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

АМС є перспективними електродними матеріалами у електрокаталізі [11, 177], тому, насамперед, доцільно оцінити корозійну тривкість сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) у водних розчинах, зокрема NaCl. Як відомо, електрохімічні методи є найінформативнішими для дослідження гетерогенних процесів, зокрема на поверхні електродів у агресивних середовищах. Дослідження корозії АМС методом циклічної

вольтамперометрії у потенціодинамічному режимі проведено у 0,05 М водному розчині NaCl. Дані циклічних вольтамперограм наведені на рис. 3.30, табл. 3.16.

Унаслідок циклічної розгортки потенціалу відбувається зміна стану поверхні АМС–електродів. Потенціал корозії, який характеризує термодинамічну можливість іонізації поверхні зсувається у бік додатних значень для усіх вихідних АМС (табл. 3.16).

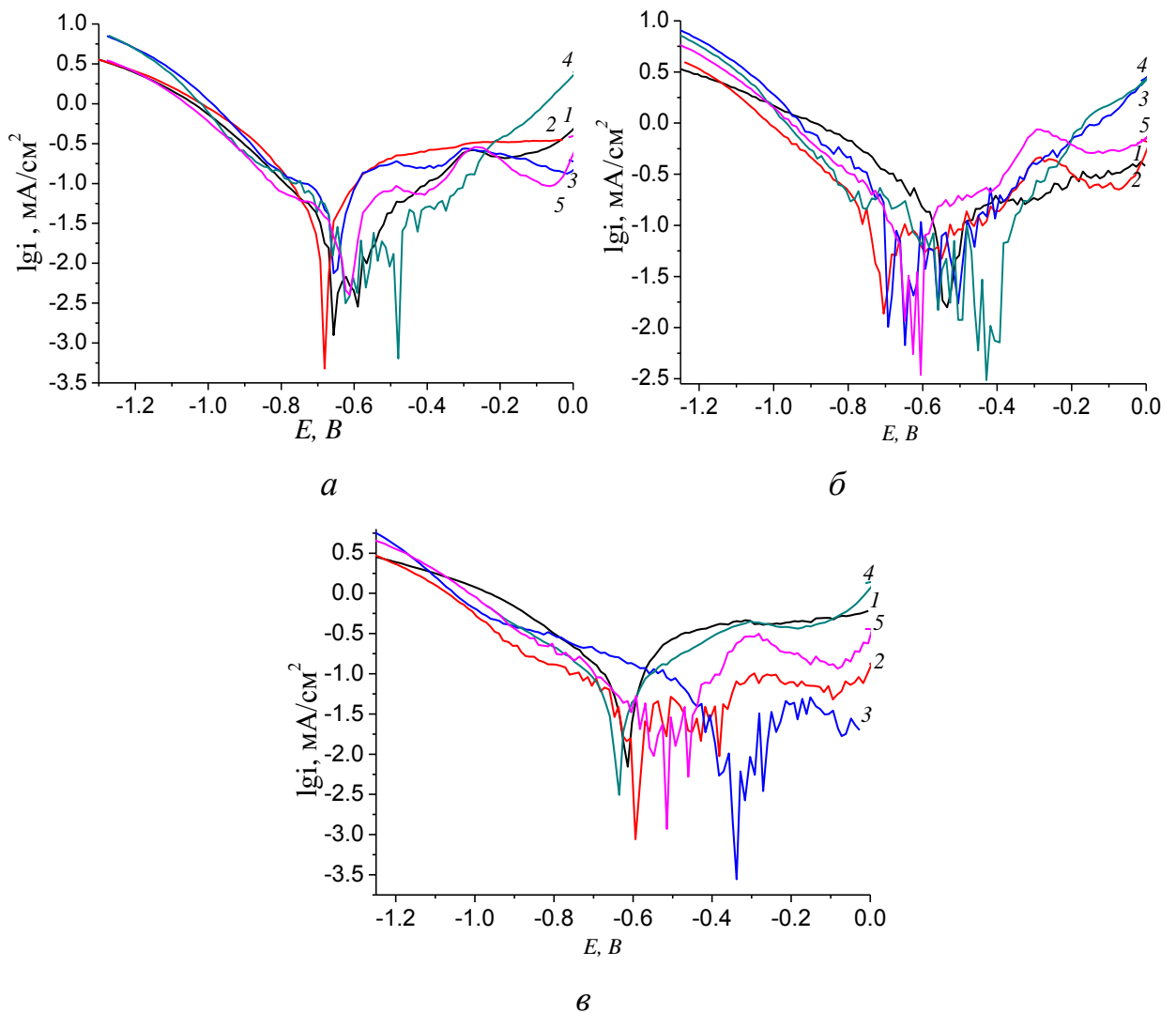


Рис. 3.30 Поляризаційні криві (5-ий цикл) сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$: *a* – вихідні; відпалені: *б* – у повітрі та *в* – у вакуумі; 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ зняті у 0,05 М розчині NaCl, $T = 293 \text{ K}$

Для порівняння можливих захисних антикорозійних властивостей самочинностворених поверхневих оксидних шарів, зразки АМС попередньо витримували у 37 % розчині HF протягом 30 с (рис. 3.31, табл. 3.16).

Унаслідок 5-кратного сканування потенціалу поверхня АМС зазнає постійного впливу розгортки потенціалу, тому густина струму корозії незначно зростає для всіх АМС легованих RE (табл. 3.16). Такі зміни у значеннях струмів корозії простежуються, практично, у межах 10^{-6} А/см², що дозволяє зробити висновок про стабільність поверхні в умовах експерименту.

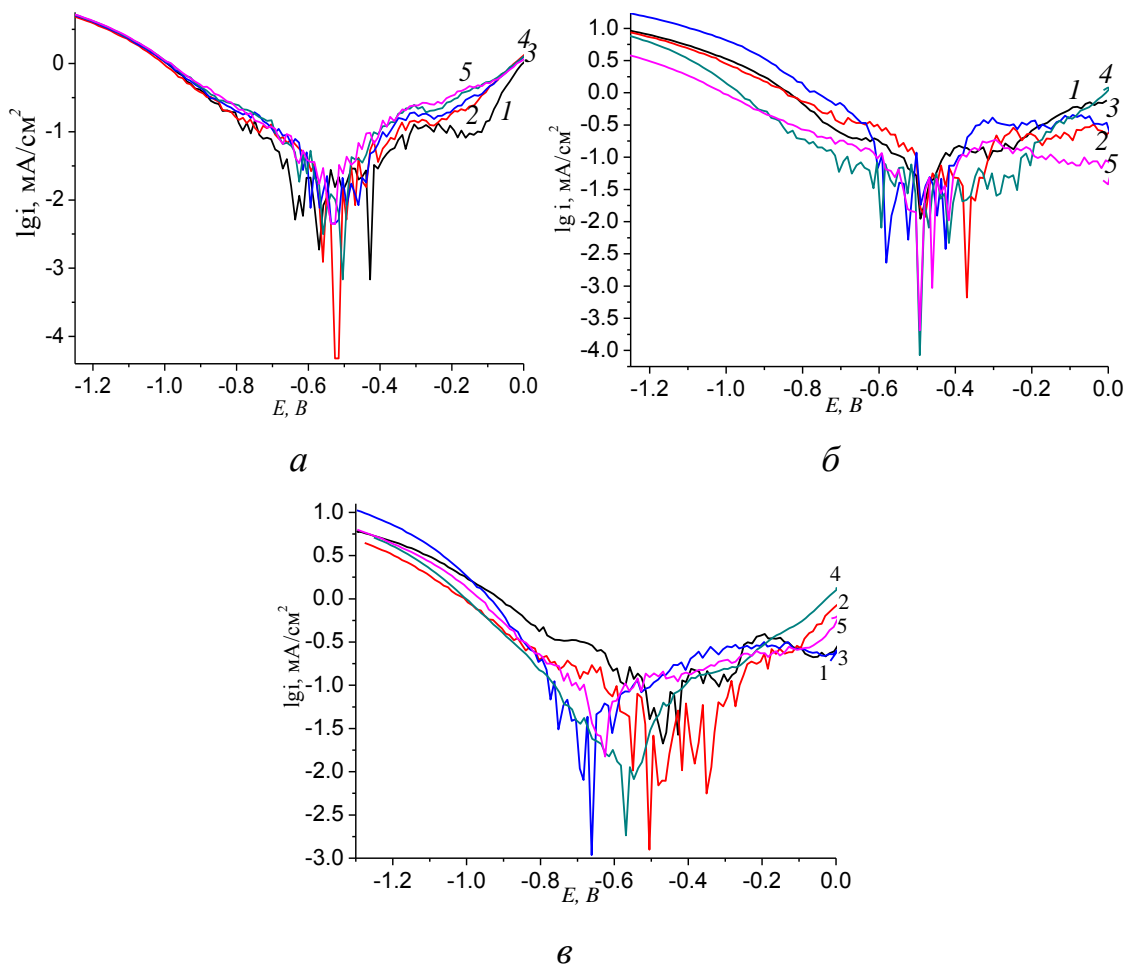


Рис. 3.31 Поляризаційні криві (5-ий цикл) сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$: *a* – вихідні; відпалені: *б* – у повітрі та *в* – у вакуумі; 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ зняті у 0,05 М розчині NaCl, $T = 293$ К попередньо витриманих у розчині HF, час травлення 30 с

За прямолінійними ділянками, які починаються від $E_{кор}$ вольтамперних кривих визначено швидкість (b_{ox} та b_{red}) окиснення та відновлення оксидів поверхні АМС. Якщо відношення цих параметрів є більшим ніж 1, то на поверхні АМС формується оксидно-гідроксидна пасивуюча плівка. Фактично всі значення b_{ox}/b_{red} легованих RE сплавів є вищими від АМС Fe-Nb-B, тобто RE сприяють утворенню оксидних захисних шарів на поверхні АМС.

Таблиця 3.16 Вплив циклічного сканування потенціалу на електрохімічні характеристики вихідних АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ у 0,05 М водному розчині NaCl до і після витримання у 37 % розчині HF

АМС	№ циклу	$i_{кор} \cdot 10^6$, А/см ²	$E_{кор}$, В	b_{ox}/b_{red}	$i_{кор} \cdot 10^6$, А/см ²	$E_{кор}$, В	b_{ox}/b_{red}
		Вихідні			після 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

Інформативною для ідентифікації поверхневих окислювальних процесів і формування захисних шарів АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ є електрохімічна імпедансна спектроскопія (ЕІС). Опір на межі розчин-електрод (R_s) та опір перенесення заряду через межу поділу фаз (R_{ct}) визначені із кривих Найквіста (рис. 3.32) наведено в табл. 3.17.

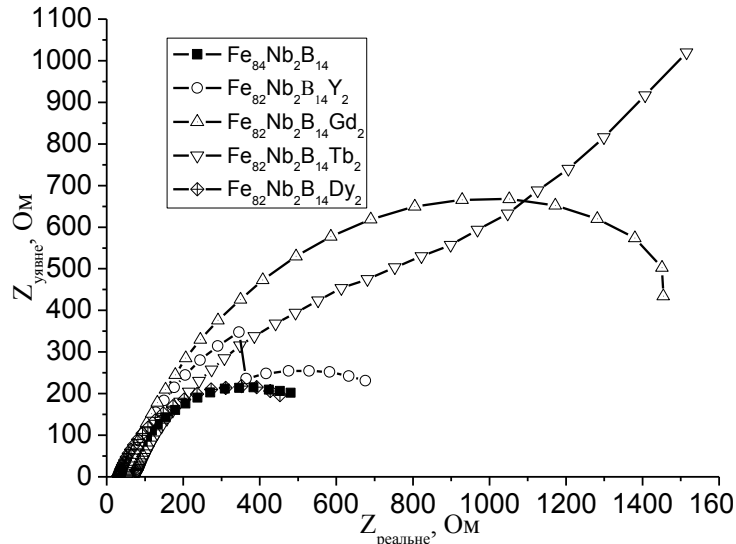


Рис. 3.32 Криві Найквіста вихідних АМС у 0,05 М водному розчині NaCl

Таблиця 3.17 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} , $\Phi \cdot \text{см}^{-2}$	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

Нанокристалічні сплави у багатьох окисно-відновних процесах є активнішими електрокаталізаторами порівняно з аморфними. Таким чином, при цьому корозійна тривкість таких сплавів змінюється, що також є важливим чинником у виборі оптимальних електрокаталітичних систем. АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ відпалено за $T = 696$ К, а леговані АМС за $T = 798$ К протягом 1 год. Із даних табл. 3.18 видно, що корозійна тривкість сплавів, відпалених у повітрі та легованих RE знизилася, про що свідчить деякий зсув

потенціалу корозії у бік від'ємних потенціалів та збільшення густини струмів корозії.

Таблиця 3.18 Електрохімічні характеристики попередньо відпалених у атмосфері повітря АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ у 0,05 М водному розчині NaCl до і після витримування у 37 % розчині HF

АМС	№ циклу	$i_{кор} \cdot 10^6$,	$E_{кор}$,	b_{ox}/b_{red}	$I_{кор} \cdot 10^6$,	$E_{кор}$,	b_{ox}/b_{red}
		А/см ²	В		А/см ²	В	
		Відпалені у повітрі			після HF		
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	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
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	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
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	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
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	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
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	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

Відпал у повітрі АМС приводить до зсуву $E_{кор}$ у катодний бік, що вказує на легше окиснення поверхні. Густина струмів корозії, практично, всіх сплавів зростає, окрім легованого Tb, для якого значення $i_{кор}$ є найнижчими. Унаслідок відпалу відношення b_{ox}/b_{red} зменшуються, що зумовлює

руйнування пасиваційних поверхневих шарів під час збільшення зовнішнього потенціалу. Як видно, з наведених у табл. 3.19 даних, відпал у вакуумі призводить до помітного збільшення тривкості легованих сплавів до корозії. Це підтверджує зсув $E_{кор}$ у бік додатних значень та пониження $i_{кор}$, порівняно з вихідними та відпаленими у повітрі зразками. Найменш корозійнотривким є сплав нелегований RE.

Таблиця 3.19 Електрохімічні характеристики попередньо відпалених у вакуумі АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$ у 0,05 М водному розчині NaCl до і після витримання у 37 % розчині HF

АМС	№ циклу	$i_{кор} \cdot 10^6$,	$E_{кор}$,	b_{ox}/b_{red}	$i_{кор} \cdot 10^6$,	$E_{кор}$, В	b_{ox}/b_{red}
		А/см ²	В		А/см ²		
		Відпалені у вакуумі			після 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	12,50	-0,31	1,17
	2	2,39	-0,55	1,25	10,10	-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

Отже, легування АМС-електродів 2 ат. % RE спричиняє збільшення корозійної тривкості. Сплави леговані Gd і Tb є корозійнотривкішими серед вихідних АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) у 0,05 М водному розчині NaCl, що узгоджується з результатами циклічної вольтамперометрії і електрохімічної імпедансної спектроскопії. Під час тривалого контакту поверхні АМС з агресивним середовищем в умовах циклічного сканування потенціалу тривкість усіх вихідних аморфних сплавів підвищується.

Електрохімічні характеристики у 0,05 М водному розчині NaCl сплавів відпалених у вакуумі є додатніші порівняно з параметрами сплавів відпалених у повітрі, тобто відпал у вакуумі підвищує корозійну тривкість у водному середовищі NaCl.

Результати наших досліджень, які лягли в основу цього розділу, опубліковано в [178].

3.7 Корозійна тривкість АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) у лужному середовищі

Аморфні сплави на основі Fe з додатками 14 ат. % В та 2 ат. % Nb є корозійно тривкими в агресивних середовищах. Висока міцність у поєднанні з корозійною тривкістю дозволяють використовувати такі аморфні сплави як конструкційні матеріали [179]. Ця особливість аморфних металевих матеріалів поряд з електрокаталітичною активністю у процесі електролізу води є підставою для використання їх у катодних реакціях виділення водню із лужних водних розчинів.

Тому одним з першочергових завдань є дослідження впливу концентрації агресивного середовища на корозійну стійкість АМС-електродів під час поляризації [180]. Самочинний процес розчинення-іонізації аморфних металевих сплавів систем Fe-Nb-B-RE досліджено методом потенціометрії в 1 М водному розчині KOH, фіксуючи вільний потенціал поверхні (E). Стабільне значення E поверхні встановлюється з часом, тому вимірювання проводили протягом 20 хв. Поведінку АМС–

електордів у розчині КОН оцінено за наступними параметрами наведеними в таблиці 3.20: початкове (E_0) та кінцеве ($E_{кін}$) значення вільного потенціалу, їх різниця (ΔE) та швидкість зміни E за 60 с (v_{60}). Із отриманих результатів (рис. 3.33, табл. 3.20) видно, що легування RE сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ збільшує значення вільного потенціалу, тобто покращує корозійну тривкість у даному середовищі.

Збільшення температури розчину приводить до активації процесів розчинення АМС-електродів, що відбивається на значеннях електродних потенціалів. Визначені $\Delta E \sim (0,04 \div 0,14)$ В дозволяють припускати високу стабільність в часі легованих АМС у водному 1 М розчині КОН за температури 293 К.

Електрохімічні характеристики АМС за збільшення температури розчину до 298 К, зокрема значення потенціалів E_0 близькі до значень E_0 відповідних АМС за $T = 293$ К, тобто температура лужного розчину не впливає миттєво на окиснення легованих АМС. Кінцеві значення потенціалів сплавів зміщені у катодний бік (порівняно з $E_{кін}$ при $T = 288, 293$ К).

Таким чином, 1 М розчин КОН за $T = 298$ К є найбільш агресивним середовищем у випадку АМС Fe-Nb-B-RE, і, особливо, нелегованого сплаву. Аморфний сплав легований 2 ат. % Tb проявляє найвищу корозійну тривкість незалежно від зміни температури 1 М розчину КОН (рис. 3.33, табл. 3.20).

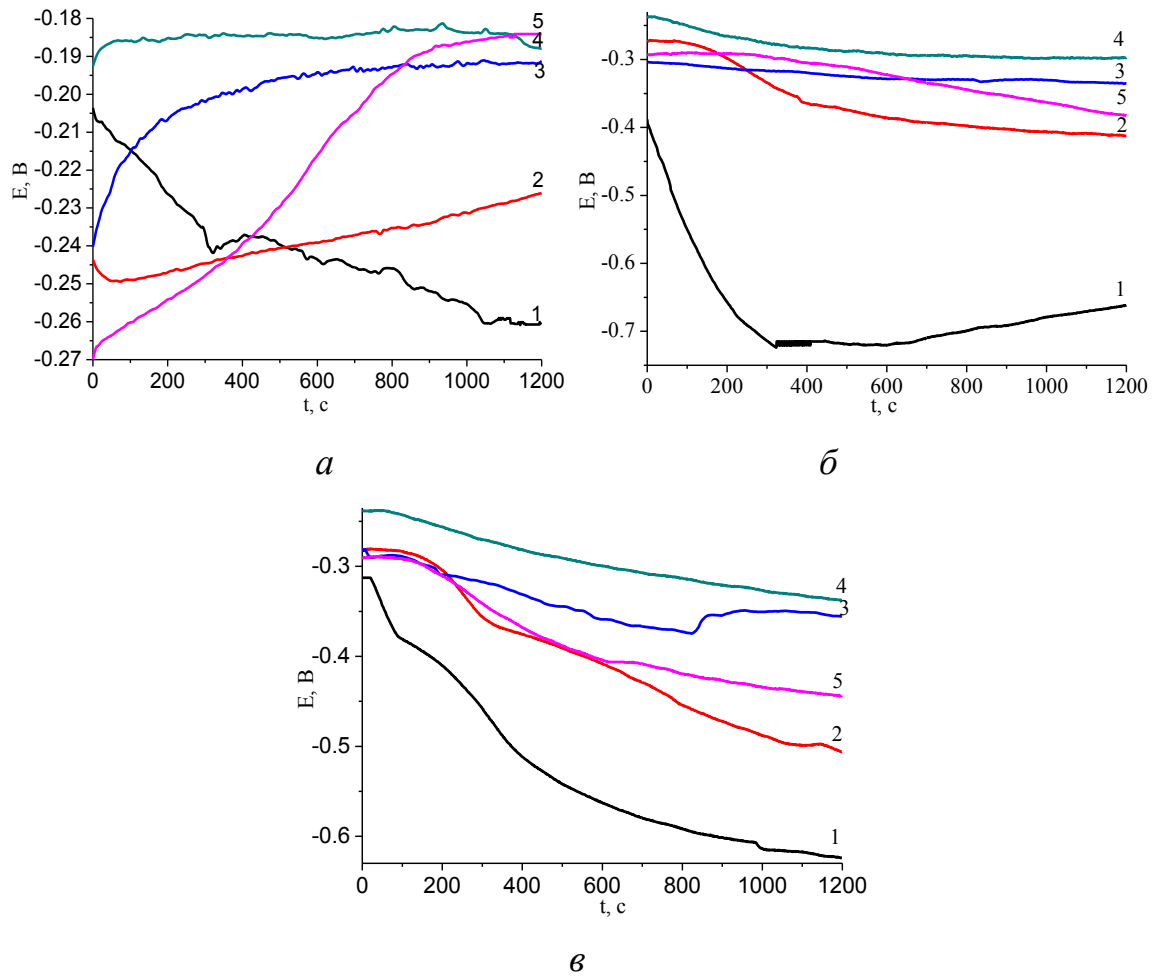


Рис. 3.33 Встановлення вільного потенціалу АМС-електродів: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ з часом у 1 М розчині КОН за температури 288 К (а), 293 К (б) та 298 К (в)

Таблиця 3.20 Результати хронопотенціометричного дослідження АМС-електродів: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ у 1 М розчині КОН за температури 288 К, 293 К та 298 К

АМС	288 К				293 К				298 К			
	$E_0, \text{В}$	$E_{\text{кін}}, \text{В}$	$ \Delta E , \text{В}$	$v_{60} \cdot 10^4, \text{В/с}$	$E_0, \text{В}$	$E_{\text{кін}}, \text{В}$	$ \Delta E , \text{В}$	$v_{60} \cdot 10^4, \text{В/с}$	$E_0, \text{В}$	$E_{\text{кін}}, \text{В}$	$ \Delta E , \text{В}$	$v_{60} \cdot 10^4, \text{В/с}$
1	-0,20	-0,26	0,06	1,67	-0,39	-0,66	0,27	1,67	-0,31	-0,62	0,31	6,67
2	-0,24	-0,23	0,01	1,67	-0,27	-0,41	0,14	1,67	-0,28	-0,51	0,23	1,67
3	-0,24	-0,19	0,05	3,33	-0,30	-0,34	0,04	1,67	-0,28	-0,36	0,08	1,67
4	-0,19	-0,19	0,00	1,67	-0,24	-0,30	0,06	1,67	-0,24	-0,34	0,10	1,67
5	-0,27	-0,18	0,09	1,67	-0,29	-0,38	0,09	1,67	-0,29	-0,44	0,15	1,67

Методом циклічної вольтамперометрії у потенціодинамічному режимі проведено дослідження корозії АМС у 1 М розчині КОН за температури 288, 293 та 298 К. Циклічні вольтамперограми наведені на рис. 3.34, 3.35. За вольтамперометричними даними розраховано потенціали ($E_{кор}$), густини струмів ($i_{кор}$) корозії та коефіцієнти a та b рівняння Тафеля.

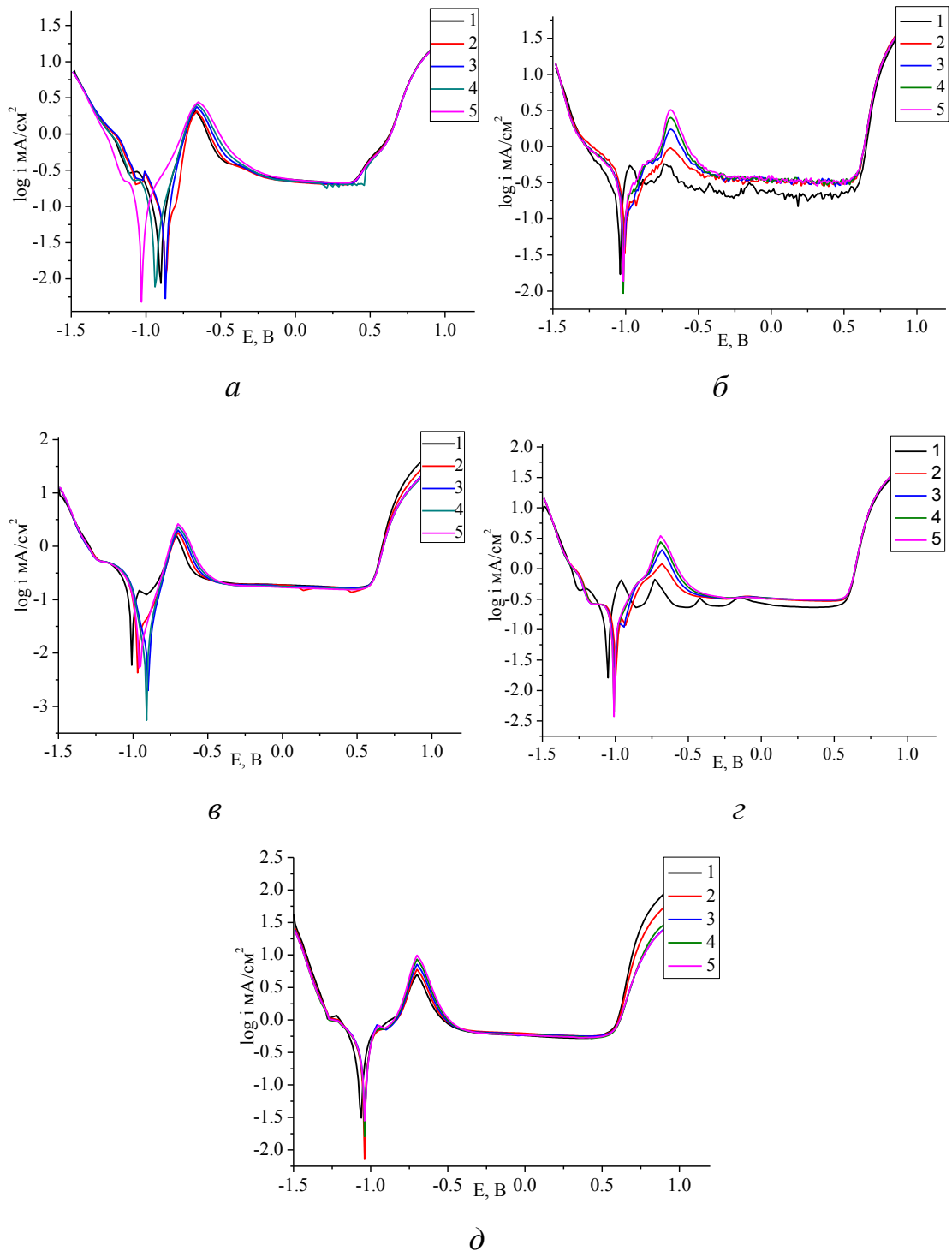


Рис. 3.34 Поляризаційні криві п'ятикратного циклічного сканування потенціалу (1–5) в межах -1,5–1,2 В сплавів $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ (а), $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ (б),

$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ (е), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ (з), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ (д) у 1 М водному розчині КОН за температури 288 К

Форма вольтамперограм АМС за 293 і 298 К у 1 М водному розчині КОН, практично, залишаються незмінною. Однак, процеси окиснення відбуваються дещо швидше, що проілюстровано даними таблиць 3.21–3.23.

Підвищення температури до 298 К помітно знижує густину розчину КОН, що викликає миттєві зміни подвійного електричного шару, особливо, у межах $-0,5 - +0,5$ В, тобто у області пасивації поверхні (рис. 3.35).

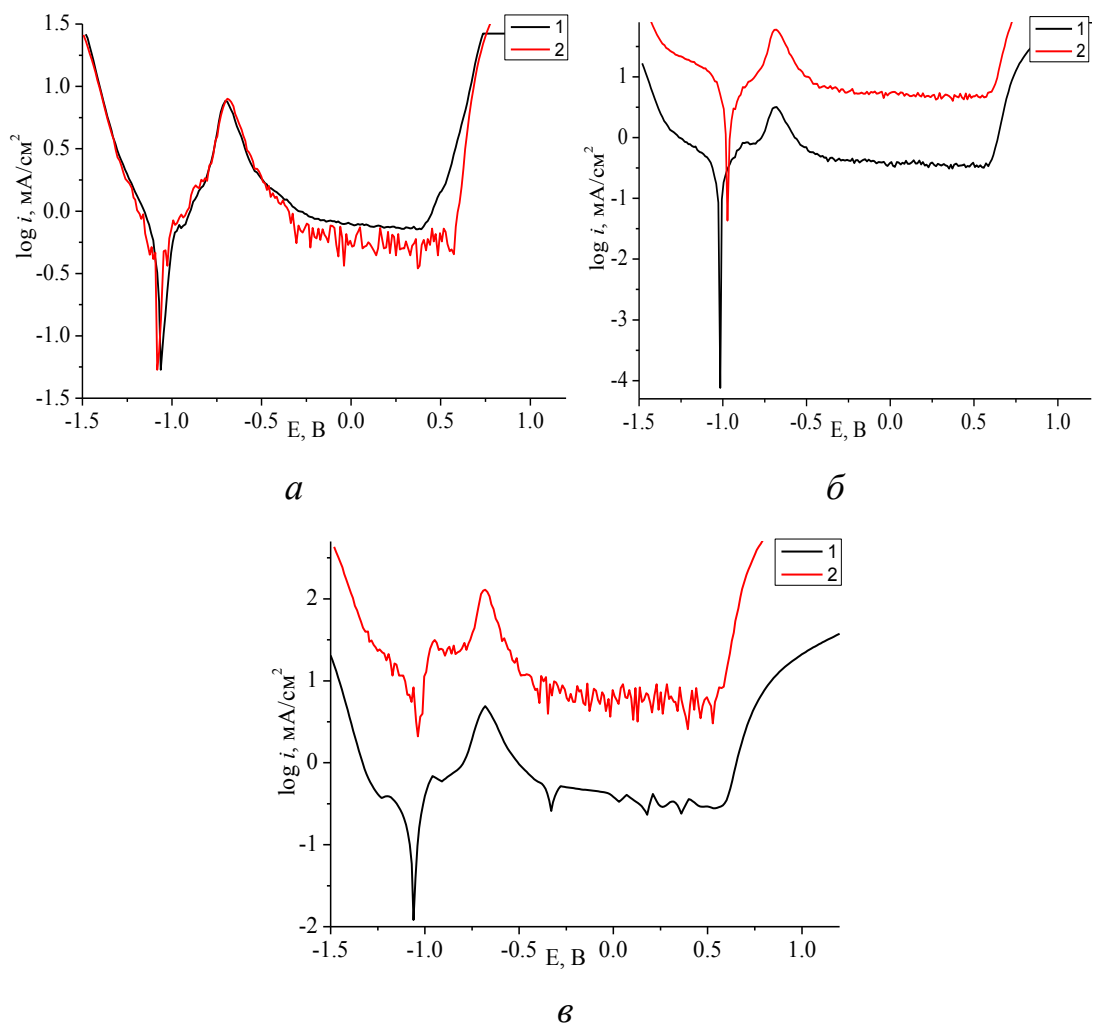


Рис. 3.35 Поляризаційні криві (5-ий цикл) в межах $-1,5-1,2$ В сплавів $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (а), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ (б), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ (в) у 1 М водному розчині КОН за температур 293 К (1) та 298 К (2)

Відомо, що потенціал корозії є термодинамічною величиною, яка вказує на ймовірність окиснення поверхні АМС-електроду. П'ятикратна анодна поляризація вихідних АМС-електродів в діапазоні від -1,5 до +1,2 В не руйнує їх поверхні, внаслідок чого значення потенціалів корозії, переважно, залишаються сталими і становлять -1,0...-0,9 В залежно від складу сплаву.

Коефіцієнти рівняння Тафеля a і b визначаються, головним чином, матеріалом електрода. Величина a зумовлюється природою, тобто елементним складом матеріалу електрода як і i_0 – струм обміну, але на неї впливає також і топологічний стан його поверхні. Коефіцієнт a зменшується внаслідок розвинення поверхні й звільненні її від поверхневих оксидів [181]. Стала b відображає швидкість електрохімічної реакції [108].

Унаслідок тривалого контакту з агресивним середовищем потенціали корозії зсуваються в катодний бік для АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$. У випадку легованих сплавів потенціали корозії зсуваються в анодний бік, а струми корозії, відповідно, дещо зменшуються, що вказує на підвищення корозійної тривкості і самочинний захист поверхні у такому агресивному лужному середовищі за 288 К.

Таблиця 3.21 Електрохімічні характеристики АМС-електродів у 1 М водному розчині КОН за температури 288 К отримані при п'ятикратному циклічному скануванню потенціалу у межах -1,5—+1,2 В

АМС	№ циклу	$E_{кор},$ В	$i_{кор} \cdot 10^5,$ А/см ²	$a_{red},$ В	$b_{red},$ В	$a_{ox},$ В	$b_{ox},$ В
Fe ₈₄ Nb ₂ B 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 ₈₂ Nb ₂ B 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 ₈₂ Nb ₂ B 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 ₈₂ Nb ₂ B 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 ₈₂ Nb ₂ B 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

Порівняння значень потенціалів і струмів корозії зразків АМС систем Fe₈₂Nb₂B₁₄RE₂ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) у 1 М водному розчині калій гідроксиду за температури 293 К одержаних унаслідок п'ятикратного циклічного сканування потенціалу у межах -1,5—+1,2 В свідчить, що легування сплаву Fe₈₄Nb₂B₁₄ рідкоземельним елементом приводить до незначного зміщення потенціалів корозії у анодний бік.

Струми корозії у таких умовах залежать від дифузійної і кінетичної складової, які одночасно чинять вплив на поляризацію електроду і викликають коливання значень $i_{кор}$. Однак, ці коливання простежуються, практично, у межах 10^{-5} А/см², що дозволяє зробити висновок про стабільність поверхні в умовах експерименту.

Таблиця 3.22 Електрохімічні характеристики АМС-електродів у 1 М водному розчині КОН за температури 293 К отримані при п'ятикратному циклічному скануванню потенціалу у межах -1,5—+1,2 В

АМС	№ циклу	$E_{кор}$, В	$i_{кор} \cdot 10^5$, А/см ²	a_{red} , В	b_{red} , В	a_{ox} , В	b_{ox} , В
Fe ₈₄ Nb ₂ B 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 ₈₂ Nb ₂ B 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 ₈₂ Nb ₂ B 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 ₈₂ Nb ₂ B 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 ₈₂ Nb ₂ B 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

Величина a_{red} досліджених АМС-електродів за температур 288, 293 К більша порівняно з a_{ox} .

Таблиця 3.23 Електрохімічні характеристики АМС-електродів у 1 М водному розчині КОН за температури 298 К отримані при п'ятикратному циклічному скануванню потенціалу у межах -1,5—+1,2 В

АМС	№ циклу	$E_{кор}$, В	$i_{кор} \cdot 10^5$, А/см ²	a_{red} , В	b_{red} , В	a_{ox} , В	b_{ox} , В
Fe ₈₄ Nb ₂ B 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 ₈₂ Nb ₂ B 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 ₈₂ Nb ₂ B 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 ₈₂ Nb ₂ B 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 ₈₂ Nb ₂ B 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

У результаті підняття температури корозійного середовища до 298 К дифузійна складова поляризаційного механізму корозії зменшується на стільки, що перестає контролювати загальну швидкість процесу. У цьому

випадку підвищуються струми поляризації за рахунок $k_{кінет}$, тобто швидкість переносу електронів.

Відпал аморфних сплавів змінює їх структурний стан і, відповідно, фізико-хімічні властивості, зокрема корозійну тривкість. Методом хронопотенціометрії досліджено електрохімічні характеристики попередньо відпалених АМС систем $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$ протягом 1 год у повітрі у 1 М розчині КОН за температур 288, 293 та 298 К (рис. 3.36, табл. 3.24). Відпал знижує схильність до окиснення поверхні порівняно із сплавами у вихідному стані. Зокрема, леговані сплави, як і у вихідному стані, так і внаслідок відпалу є корозійно тривкішими порівняно з базовим $Fe_{84}Nb_2V_{14}$ у 1 М КОН незалежно від температури розчину. Серед відпалених легованих сплавів найбільшу стабільність у часі проявляє сплав $Fe_{82}Nb_2V_{14}Tb_2$, оскільки $\Delta E = 0,01-0,02$ В.

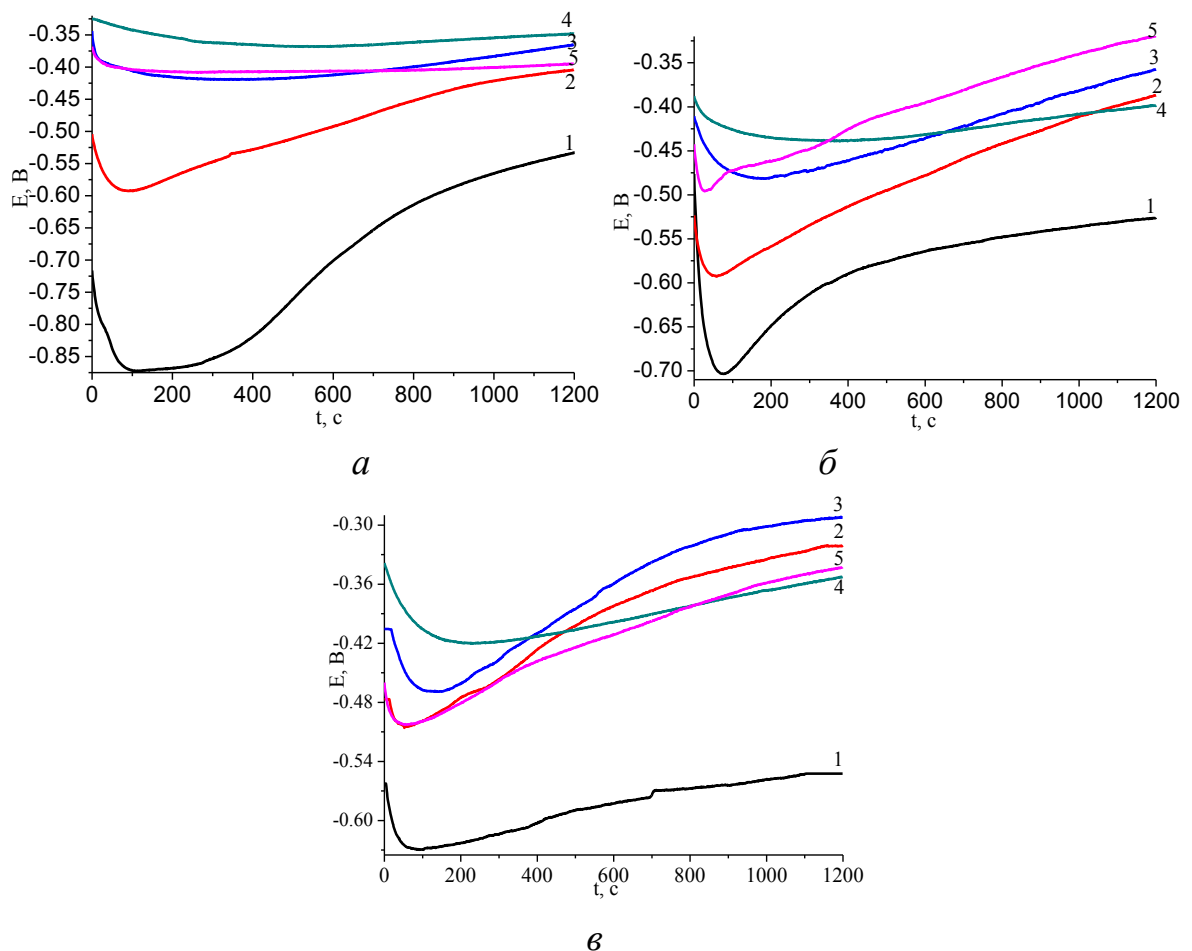


Рис. 3.36 Хронопотенціометрія у 1 М розчині КОН за температур 288 К (а), 293 К (б) та 298 К (в) попередньо відпалених у повітрі АМС-електродів: 1 –

$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$

Таблиця 3.24 Результати хронопотенціометричного дослідження відпалених у повітрі АМС-електродів: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ у 1 М розчинах КОН за температур 288 К, 293 К та 298 К

АМС	288 К				293 К				298 К			
	$E_0, \text{В}$	$E_{кин}, \text{В}$	$ \Delta E , \text{В}$	$v_{60} \cdot 10^4, \text{В/с}$	$E_0, \text{В}$	$E_{кин}, \text{В}$	$ \Delta E , \text{В}$	$v_{60} \cdot 10^4, \text{В/с}$	$E_0, \text{В}$	$E_{кин}, \text{В}$	$ \Delta E , \text{В}$	$v_{60} \cdot 10^4, \text{В/с}$
1	-0,72	-0,53	0,19	21,7	-0,52	-0,53	0,01	30,0	-0,56	-0,55	0,01	11,7
2	-0,50	-0,40	0,10	15,0	-0,52	-0,39	0,13	11,7	-0,48	-0,32	0,16	3,3
3	-0,34	-0,37	0,03	10,0	-0,41	-0,36	0,05	8,3	-0,41	-0,29	0,12	6,7
4	-0,33	-0,35	0,02	3,3	-0,39	-0,40	0,01	5,0	-0,34	-0,35	0,01	8,3
5	-0,37	-0,39	0,02	5,0	-0,44	-0,32	0,12	6,7	-0,46	-0,34	0,12	6,7

Практично, поверхня всіх зразків АМС стабілізується протягом 6–7 хв витримання у 1 М водному розчині КОН, про що свідчить незмінність значення вільного потенціалу. Однак, у випадку сплавів легованих Y, Gd, Dy та сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ за різних температур розчину 1 М КОН можна виділити 3 стадії часової зміни вільного потенціалу, а у випадку сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ процес стабілізації відбувається двостадійно. Перша стадія – швидкого зниження потенціалу, очевидно, пов'язана із утворенням подвійного електричного шару на межі електрод – розчин. Друга стадія – адсорбція і концентрування OH^- іонів у поверхневих шарах до постійної концентрації, що викликає стабілізацію поверхні. Процеси адсорбції і окиснення поверхні найшвидше відбуваються у випадку нелегованого АМС. При цьому, значення $E_{кин}$ зсувається у катодний бік, що характеризує цей сплав, як найбільш нетривкий.

Методом циклічної вольтамперометрії у потенціодинамічному режимі досліджено корозію відпалених АМС у 1 М розчині КОН за температур

288 К, 293 К та 298 К. Дані циклічних вольтамперограм наведені на рис. 3.37, 3.38.

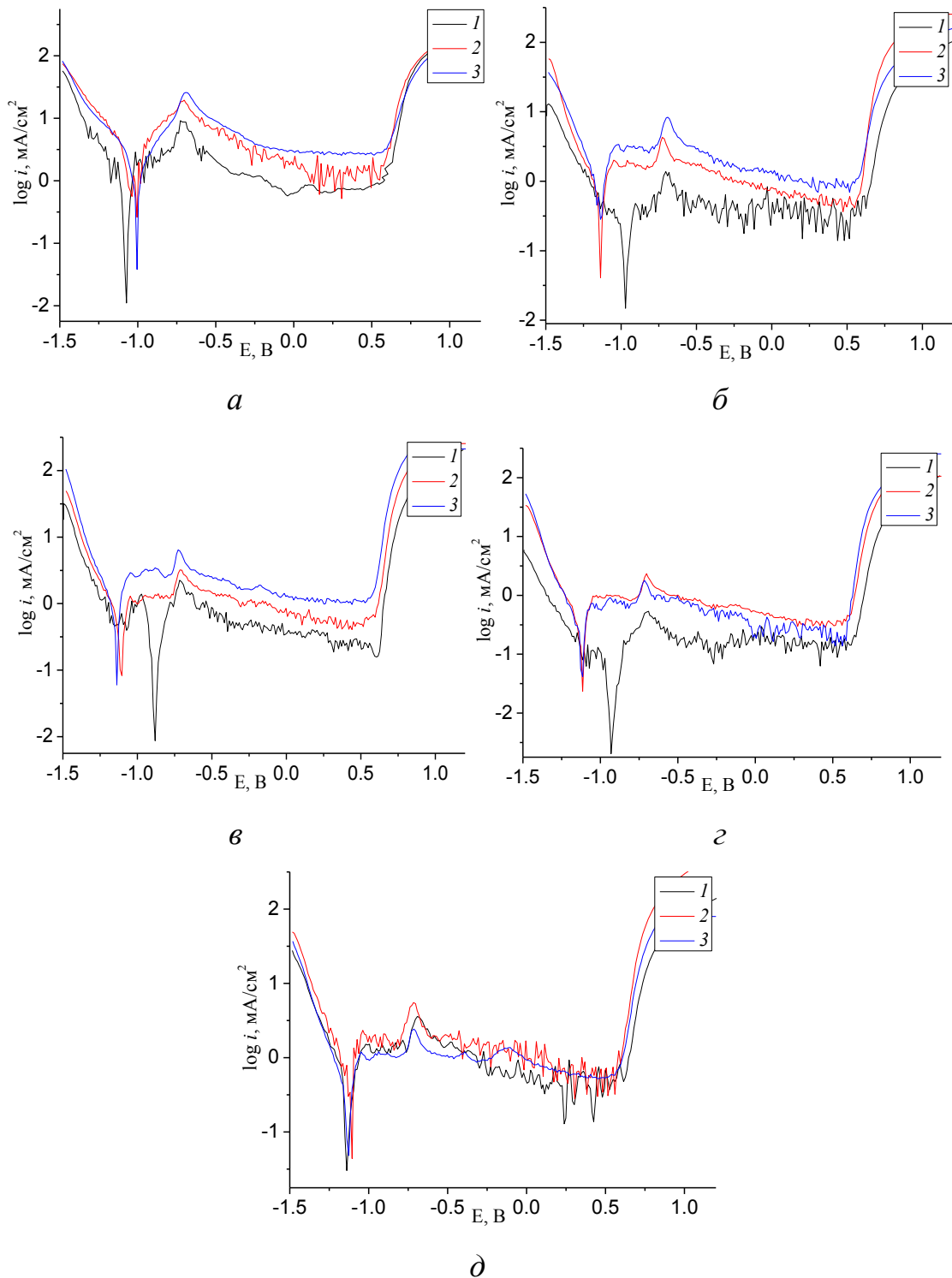


Рис. 3.37 Поляризаційні криві (1-ий цикл) відпалених у повітрі сплавів $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (*a*), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ (*б*), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ (*в*), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ (*г*), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ (*д*) у 1 М водному розчині КОН за температур: 1 – 288 К, 2 – 293 К, 3 – 298 К

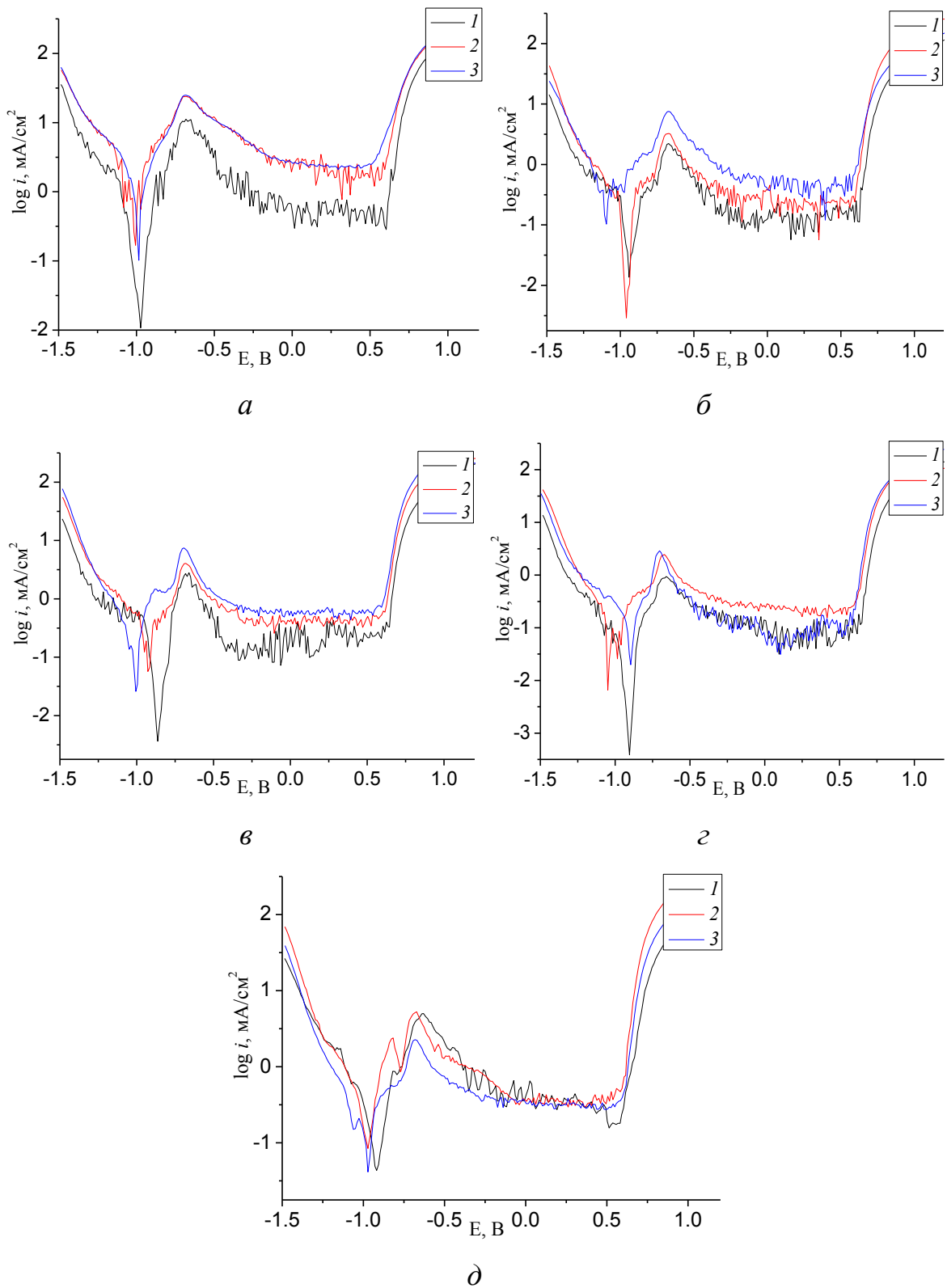


Рис. 3.38 Поляризаційні криві (5-ий цикл) відпалених у повітрі сплавів $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (*a*), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ (*б*), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ (*в*), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$ (*г*), $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ (*д*) у 1 М водному розчині КОН за температур: 1 – 288 К, 2 – 293 К, 3 – 298 К

Унаслідок 5-кратного сканування потенціалу відпалені в повітряній атмосфері АМС-електроди набувають вищої корозійної стійкості за рахунок утворення пасивуючих шарів, при цьому потенціал корозії, переважно, зсувається в анодний бік, а струми корозії зменшуються.

Таблиця 3.25 Електрохімічні характеристики попередньо відпалених у повітрі АМС-електродів у 1 М водному розчині КОН за температури 288 К отримані при п'ятикратному циклічному скануванню потенціалу у межах -1,5–+1,2 В

АМС	№ циклу	$E_{кор}$, В	$i_{кор} \cdot 10^5$, А/см ²	a_{red} , В	b_{red} , В	a_{ox} , В	b_{ox} , В
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄	1	-1,08	3,98	-1,11	-0,02	-1,03	0,02
	2	-1,08	1,58	-1,13	-0,02	-1,06	0,02
	3	-1,07	1,10	-1,13	-0,03	-1,01	0,03
	4	-1,02	1,05	-1,09	-0,05	-0,95	0,03
	5	-0,97	1,07	-1,08	-0,05	-0,89	0,04
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂	1	-0,97	1,51	-1,03	-0,04	-0,91	0,05
	2	-1,00	1,66	-1,07	-0,03	-0,94	0,03
	3	-0,96	1,12	-1,03	-0,04	-0,90	0,03
	4	-0,95	1,29	-1,10	-0,07	-0,88	0,04
	5	-0,94	1,38	-1,02	-0,05	-0,82	0,07
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂	1	-0,88	0,87	-0,93	-0,03	-0,80	0,05
	2	-0,93	0,72	-1,01	-0,04	-0,82	0,05
	3	-0,88	1,35	-0,98	-0,06	-0,80	0,05
	4	-0,96	0,35	-1,06	-0,04	-0,85	0,05
	5	-0,86	0,36	-0,94	-0,04	-0,75	0,05
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Tb ₂	1	-0,93	0,20	-1,08	-0,03	-0,81	0,04
	2	-0,93	0,30	-0,91	-0,04	-0,76	0,02
	3	-0,84	0,38	-0,95	-0,04	-0,72	0,05
	4	-0,89	0,08	-1,00	-0,03	-0,77	0,04
	5	-0,90	0,04	-1,03	-0,04	-0,81	0,03
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Dy ₂	1	-1,14	1,35	-1,19	-0,03	-1,09	0,03
	2	-1,09	5,50	-1,16	-0,05	-1,03	0,06
	3	-1,09	3,09	-1,15	-0,04	-1,00	0,06
	4	-0,97	4,79	-1,08	-0,08	-0,84	0,10
	5	-0,92	3,80	-1,03	-0,08	-0,81	0,07

Таблиця 3.26 Електрохімічні характеристики попередньо відпалених у повітрі АМС-електродів у 1 М водному розчині КОН за температури 293 К отримані при п'ятикратному циклічному скануванні потенціалу у межах -1,5–+1,2 В

АМС	№ циклу	$E_{кор}$, В	$i_{кор} \cdot 10^5$, А/см ²	a_{red} , В	b_{red} , В	a_{ox} , В	b_{ox} , В
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄	1	-1,00	26,3	-1,05	-0,07	-0,98	0,05
	2	-1,07	33,88	-1,05	-0,06	-1,05	0,06
	3	-1,02	21,88	-1,09	-0,05	-1,03	0,04
	4	-1,02	4,07	-1,07	-0,03	-0,98	0,04
	5	-1,00	16,98	-1,04	-0,04	-0,97	0,05
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂	1	-1,13	4,17	-1,18	-0,4	-1,09	0,04
	2	-1,12	5,62	-1,16	-0,05	-1,06	0,05
	3	-1,04	8,13	-1,12	-0,07	-0,99	0,06
	4	-0,91	0,49	-1,02	-0,03	-0,89	0,03
	5	-0,96	0,29	-1,02	-0,03	-0,89	0,03
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂	1	-1,10	8,32	-1,16	-0,05	-1,06	0,04
	2	-0,97	3,09	-1,08	-0,07	-0,91	0,04
	3	-0,94	3,09	-1,01	-0,05	-0,87	0,05
	4	-0,94	0,48	-0,99	-0,02	-0,89	0,03
	5	-0,92	6,76	-1,00	-0,06	-0,86	0,05
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Tb ₂	1	-1,11	2,34	-1,17	-0,04	-1,07	0,03
	2	-1,07	3,47	-1,15	-0,06	-0,98	0,06
	3	-0,98	1,51	-1,05	-0,03	-0,90	0,05
	4	-0,98	1,07	-1,07	-0,04	-0,89	0,05
	5	-1,04	0,66	-1,11	-0,03	-0,97	0,03
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Dy ₂	1	-1,11	4,37	-1,15	-0,04	-1,08	0,02
	2	-0,98	2,04	-1,10	-0,07	-0,88	0,06
	3	-0,93	2,00	-1,00	-0,05	-0,86	0,04
	4	-0,96	8,51	-1,05	-0,09	-0,87	0,08
	5	-0,97	8,51	-1,07	-0,09	-0,89	0,07

Таблиця 3.27 Електрохімічні характеристики відпалених у повітрі АМС-електродів у 1 М водному розчині КОН за температури 298 К отримані при п'ятикратному циклічному скануванні потенціалу у межах -1,5—+1,2 В

АМС	№ циклу	$E_{кор},$ В	$i_{кор} \cdot 10^5,$ А/см ²	$a_{red},$ В	$b_{red},$ В	$a_{ox},$ В	$b_{ox},$ В
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄	1	-1,00	3,89	-1,04	-0,03	-0,97	0,03
	2	-1,00	15,85	-1,03	-0,06	-0,95	0,06
	3	-1,00	14,13	-1,03	-0,04	-0,95	0,06
	4	-0,98	10,23	-1,02	-0,05	-0,94	0,05
	5	-0,98	10,23	-1,03	-0,05	-0,95	0,04
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂	1	-1,13	28,18	-1,18	-0,08	-1,10	0,06
	2	-1,14	12,02	-1,19	-0,06	-1,10	0,05
	3	-1,13	7,56	-1,18	-0,05	-1,09	0,05
	4	-1,11	15,49	-1,18	-0,09	-1,05	0,08
	5	-1,09	10,23	-1,17	-0,07	-1,03	0,07
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂	1	-1,14	6,03	-1,18	-0,04	-1,10	0,04
	2	-1,09	15,85	-1,16	-0,08	-1,03	0,09
	3	-1,01	3,02	-1,11	-0,07	-0,95	0,05
	4	-1,00	0,41	-1,06	-0,03	-0,95	0,03
	5	-1,01	2,57	-1,09	-0,06	-0,94	0,04
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Tb ₂	1	-1,11	4,17	-1,18	-0,05	-1,07	0,04
	2	-0,97	0,48	-1,05	-0,04	-0,87	0,05
	3	-0,94	5,62	-1,05	-0,09	-0,77	0,14
	4	-0,90	2,04	-1,00	-0,06	-0,81	0,05
	5	-0,90	1,2	-0,98	-0,05	-0,80	0,06
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Dy ₂	1	-1,13	4,79	-1,19	-0,05	-1,07	0,05
	2	-1,09	5,89	-1,17	-0,06	-1,02	0,07
	3	-0,98	0,15	-1,05	-0,02	-0,92	0,02
	4	-0,97	1,58	-1,06	-0,05	-0,89	0,05
	5	-0,97	4,17	-1,08	0,09	-0,89	0,06

На вольтамперограмах АМС у 1 М розчині КОН (рис. 3.35, 3.37, 3.38), переважно, простежуються максимуми струму при потенціалах $\sim -0,88 -0,68, -0,51, -0,48$ В, які за діаграмами Пурбе [182] відповідають електрохімічному утворенню поверхневих кисневмісних захисних сполук. Теоретичні потенціали електрохімічного утворення можливих поверхневих сполук на поверхні АМС у сильнолужному середовищі (рН 14) та співставлено їх із експериментально визначеними потенціалами із вольтамперних кривих.

Зокрема, за потенціалу $-0,88$ В відбуваються реакції:
 $2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}$ та $2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ [150].

Основними стадіями пасивації АМС-електродів є утворення гідроксооксидів FeOOH за потенціалу $-0,46$ В, які у лужному середовищі переходять в оксоферати [75].

Як відомо, у сильнолужних середовищах ступінь окиснення $+6$ заліза проявляється в тетраедричних аніонах типу FeO_4^{2-} , які володіють хорошими пасиваційними властивостями, що простежується за потенціалу $-0,51$ В. Варто зазначити, що за потенціалу $-0,54$ В утворюються оксиди ніобію (V), які легують оксидно-гідроксидні пасивуючі шари заліза.

Зміни поверхні відпалених АМС-електродів після п'ятикратного сканування потенціалу у межах $-1,5 - +1,2$ В зафіксовані методом СЕМ. Мікрофотографії поверхні відпалених АМС після циклічного електрохімічного процесу окиснення/відновлення наведено на рис. 3.39. На поверхні відпалених сплавів формуються глобули різної дисперсності, модифіковані голкоподібними включеннями з підвищеним вмістом RE (табл. 3.28).

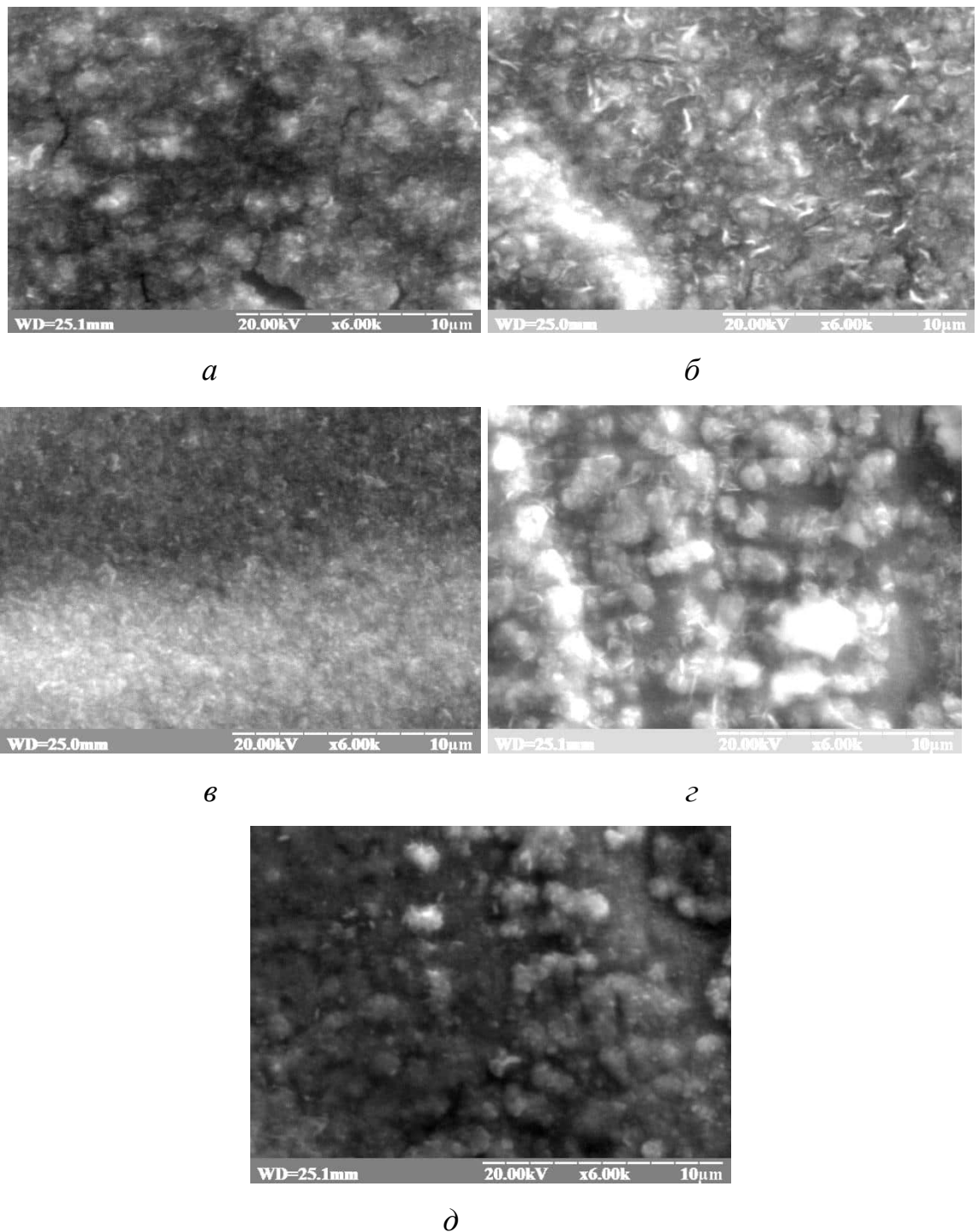


Рис. 3.39 Мікрофотографії поверхні відпалених АМС-електродів після електрохімічної реакції у 1 М розчині КОН: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$; збільшено у 6 000 разів

Таблиця 3.28 Концентрація (ат. % ± 5 %) компонентів на поверхні відпалених АМС-електродів після електрохімічної реакції у 1 М розчині КОН

АМС	Fe	Nb	B+O	RE
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	88,28	4,54	7,18	–
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	79,43	3,88	14,73	1,96
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	87,35	4,14	0,23	8,28
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	77,23	3,78	17,89	1,10
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	75,63	3,91	17,70	2,76

Унаслідок спільної дії нанокристалізації та електрохімічних реакцій на поверхні АМС-електроду, легованого гадолінієм, його вміст у поверхневих шарах зростає. Підвищений вміст Gd на поверхні сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, ймовірно, може зумовлювати підвищену активність цього сплаву в електрокаталізі.

Отже, заміна атомів Fe на 2 ат. % RE АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ сприяє покращенню корозійної тривкості, як і у вихідному, так і у відпаленому стані. Електрохімічні реакції у водному розчині КОН проводили також за різних температур: 288, 293 та 298 К. У відсутності зовнішнього потенціалу поверхні вихідних АМС є тривкіші порівняно з відпаленими, зокрема 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 збільшенню корозійної тривкості, внаслідок утворення захисних оксидно-гідроксидних шарів на поверхні електродів. Збільшення температури 1 М розчину КОН, практично, для всіх досліджених АМС, активує процеси корозії на межі АМС-електрод/електроліт.

Однак, під час тривалого контакту (~ 10 хв) з агресивним середовищем КОН в умовах циклічного сканування потенціалу поверхні тривкість усіх досліджуваних аморфних сплавів підвищується.

Результати наших досліджень, які лягли в основу цього розділу, опубліковано в [173, 183].

3.8 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

У промислових електролізерах для катодного виділення водню характерна висока поляризація робочого електроду, що спричиняє, тим самим, помітні витрати електричної енергії. Тому основне завдання досліджень у цій сфері – максимально можливе підвищення ефективності процесу за рахунок зменшення енерговитрат. Одним з перспективних підходів передбачується використання наноструктурованих електродів, що може приводити до зниження перенапруги виділення водню, а також до зростання швидкості процесу за рахунок збільшення ефективної робочої поверхні електроду [184]. З цією метою були вивчені процеси електролітичного виділення водню з 1 М водного розчину на вихідних і відпалених АМС-електродах систем Fe-Nb-B-RE (RE = Y, Gd, Tb, Dy). АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ відпалено за $T = 696$ К, а леговані АМС за $T = 798$ К протягом 1 год.

Із даних отриманих методом циклічної вольтамперометрії вихідних зразків АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ у 1 М водному розчині КОН (рис. 3.34, 3.35) за різних температур розраховано коефіцієнти a і b з рівняння Тафеля катодного виділення водню. Для цього значення рівноважних потенціалів визначених з хронопотенціометричних досліджень (відносно хлорсрібного електроду), відняли від значень потенціалів визначених з вольтамперних залежностей (відносно хлорсрібного електроду) та перерахували їх відносно водневого електроду. З побудованих відповідних залежностей перенапруги (η) від $\lg i$, безпосередньо, визначали значення констант a і b (табл. 3.29).

Унаслідок 5-кратного сканування потенціалу значення коефіцієнтів Тафеля помітно не змінюються, що вказує на електрокаталітичну стабільність досліджених АМС систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) як електродів виділення водню з 1 М розчину КОН.

Таблиця 3.29 Значення констант a ($\pm 0,01$ В) і b ($\pm 0,01$ В) формули Тафеля катодного виділення водню на вихідних АМС у 1 М водному розчині КОН за різних температур

АМС	№ циклу	288 К		293 К		298 К	
		a , В	b , В	a , В	b , В	a , В	b , В
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄	1	-0,96	-0,20	-0,55	-0,21	-0,64	-0,16
	2	-0,93	-0,19	-0,58	-0,16	-0,62	-0,17
	3	-0,92	-0,20	-0,60	-0,16	-0,62	-0,17
	4	-0,96	-0,21	-0,57	-0,17	-0,61	-0,18
	5	-0,99	-0,19	-0,56	-0,18	-0,60	-0,19
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂	1	-1,04	-0,29	-0,89	-0,20	-0,57	-0,18
	2	-1,04	-0,25	-0,81	-0,30	-0,51	-0,22
	3	-1,05	-0,24	-0,84	-0,31	-0,51	-0,22
	4	-0,84	-0,19	-0,88	-0,18	-0,52	-0,21
	5	-0,82	-0,24	-0,87	-0,24	-0,54	-0,20
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂	1	-1,10	-0,23	-0,79	-0,18	-0,81	-0,25
	2	-1,11	-0,28	-0,78	-0,20	-0,83	-0,26
	3	-1,11	-0,26	-0,80	-0,23	-0,82	-0,25
	4	-1,11	-0,23	-0,74	-0,21	-0,81	-0,27
	5	-1,11	-0,23	-0,79	-0,19	-0,81	-0,27
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Tb ₂	1	-1,11	-0,17	-1,08	-0,26	-0,81	-0,16
	2	-1,07	-0,19	-1,06	-0,17	-0,79	-0,17
	3	-1,09	-0,19	-1,06	-0,14	-0,80	-0,21
	4	-1,09	-0,22	-1,07	-0,15	-0,78	-0,22
	5	-1,09	-0,19	-1,07	-0,18	-0,78	-0,22
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Dy ₂	1	-1,07	-0,18	-0,89	-0,15	-0,60	-0,17
	2	-1,08	-0,18	-0,95	-0,13	-0,63	-0,16
	3	-1,08	-0,19	-0,96	-0,15	-0,58	-0,19
	4	-1,09	-0,19	-0,94	-0,17	-0,55	-0,20
	5	-1,08	-0,19	-0,95	-0,19	-0,51	-0,21

Значення констант a і b рівняння Тафеля катодного виділення водню також аналогічно розраховано з циклічних вольтамперограм (рис. 3.37, 3.38) відпалених у повітрі АМС Fe₈₂Nb₂B₁₄RE₂ (табл. 3.30). Порівняння значень коефіцієнтів a і b вихідних та відпалених сплавів показує, що відпалені сплави володіють кращою електрокаталітичною активністю, ніж вихідні АМС.

Таблиця 3.30 Значення констант a ($\pm 0,01$ В) і b ($\pm 0,01$ В) формули Тафеля катодного виділення водню на відпалених АМС у 1 М водному розчині КОН за різних температур

АМС	№ циклу	288 К		293 К		298 К	
		a , В	b , В	a , В	b , В	a , В	b , В
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄	1	-0,67	-0,15	-0,52	-0,23	-0,53	-0,21
	2	-0,69	-0,15	-0,54	-0,22	-0,57	-0,21
	3	-0,67	-0,18	-0,56	-0,22	-0,56	-0,21
	4	-0,68	-0,18	-0,56	-0,23	-0,55	-0,22
	5	-0,67	-0,18	-0,54	-0,24	-0,55	-0,21
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂	1	-0,80	-0,28	-0,81	-0,17	-0,83	-0,18
	2	-0,84	-0,27	-0,80	-0,20	-0,84	-0,18
	3	-0,86	-0,28	-0,82	-0,21	-0,84	-0,19
	4	-0,87	-0,23	-0,81	-0,22	-0,84	-0,19
	5	-0,87	-0,24	-0,82	-0,22	-0,84	-0,19
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂	1	-0,85	-0,17	-0,83	-0,18	-0,88	-0,19
	2	-0,87	-0,22	-0,86	-0,15	-0,88	-0,22
	3	-0,87	-0,22	-0,86	-0,15	-0,89	-0,23
	4	-0,88	-0,20	-0,86	-0,15	-0,87	-0,26
	5	-0,89	-0,19	-0,86	-0,15	-0,88	-0,26
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Tb ₂	1	-0,98	-0,22	-0,83	-0,16	-0,91	-0,16
	2	-0,94	-0,27	-0,85	-0,15	-0,89	-0,20
	3	-0,94	-0,27	-0,85	-0,16	-0,89	-0,21
	4	-0,97	-0,23	-0,84	-0,15	-0,89	-0,21
	5	-0,97	-0,23	-0,84	-0,15	-0,89	-0,20
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Dy ₂	1	-0,83	-0,18	-0,86	-0,18	-0,88	-0,17
	2	-0,79	-0,23	-0,84	-0,20	-0,87	-0,19
	3	-0,76	-0,26	-0,86	-0,19	-0,87	-0,20
	4	-0,77	-0,23	-0,85	-0,19	-0,87	-0,19
	5	-0,77	-0,23	-0,85	-0,19	-0,87	-0,19

Із отриманих значень констант a і b , видно, що оптимальною температурою розчину КОН катодного виділення водню є 293 К, а дальший нагрів розчину до 298 К вже незначно збільшує електрокаталітичну активність досліджених АМС-електродів.

Значення констант a вказують на те, що внаслідок 5-кратного сканування потенціалу відпалені АМС володіють більш розвиненою поверхнею, ніж вихідні сплави (табл. 3.29), що сприяє покращенню

електрокаталітичних властивостей АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$. Значення констант b вказують на зменшення перенапруги зі збільшенням струму, тобто при збільшенні густини струму в 10 разів потенціал електроду змінюється на величину b .

Оскільки АМС леговані RE є корозійнотривкими матеріалами у лужному середовищі, а їх величина струмів обміну коливається у межах 10^{-6} – 10^{-5} mA/cm^2 , можна зробити висновок, що такі сплави є електродами тривалої дії. Значення струмів обміну i_0 для катодного виділення водню на вихідних та відпалених АМС у 1 М водному розчині КОН за різних температур наведено у табл. 3.31.

Таблиця 3.31 Значення струмів обміну i_0 (mA/cm^2) для катодного виділення водню на вихідних (1) та відпалених (2) АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ у 1 М водному розчині КОН за різних температур

АМС	№ циклу	288 К		293 К		298 К	
		1	2	1	2	1	2
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	1	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
	5	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	1	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
	5	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	1	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
	5	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	1	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$
	5	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	1	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$
	5	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$

Значення густини струмів обміну досліджуваних АМС вказують на співрозмірну електрокаталітичну активність у 1 М розчині КОН порівняно з відомими та широко використовуваними кристалічними електродами на основі Ni та Co [185]. Вибір концентрації 1 М робочого розчину КОН, спричинений впершу чергу екологічною доцільністю у випадку

промислового використання, а також достатньою електрокаталітичною активністю АМС-електродів у цьому середовищі.

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. Інтенсивне виділення водню починається з -1,0 В. Об'єм виділеного водню на поверхні досліджених сплавів розраховано за законом Фарадея (табл. 3.32). Заміна RE на 2 ат. % Fe основного сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ підвищує електрокаталітичну активність аморфних сплавів $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ для реакції виділення водню у лужному розчині.

Таблиця 3.32 Об'єм виділеного водню з 1 М водного розчину КОН на вихідних та відпалених АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ протягом 1 год

Стан Сплав	V_{H_2} , мл/см ²	
	Вихідні	Відпалені у повітрі
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	0,15	21,14
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	0,25	18,36
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	0,54	30,68
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	0,72	15,04
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	0,29	5,42

Отже, термічна обробка позитивно впливає на їх активність у реакціях виділення водню завдяки підвищенню шорсткості поверхні електрода сплавів. Зокрема, термічна обробка збільшила об'єм виділеного водню до 141 разу для сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ і для сплавів $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ до 73, 57, 21, 19 раз, відповідно.

Результати наших досліджень, які лягли в основу цього розділу, опубліковано в [162].

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 $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$), які синтезовані методом спінінгування розплаву в Інституті металофізики НАН України.

- Показано, що процес кристалізації $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) відбувається у дві стадії. Першій стадії характерне утворення нанокристалів, яке проходить при $\sim 696 \text{ K}$ ($\beta = 10 \text{ K/хв}$) у випадку аморфного сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$. Заміна 2 ат. % Fe базового АМС на 2 ат. % RE підвищує температуру нанокристалізації легованих RE АМС на $\sim 110 \text{ K}$. Термічна стійкість аморфних сплавів на основі Fe зростає в ряду $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14} < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Gd}_2 < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Dy}_2 \approx \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Tb}_2 < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Y}_2$.
- Заміна основного компонента Fe на 2 ат. % RE приводить до росту значень енергії активації нанокристалізації від $\sim 232 \text{ кДж/моль}$ у випадку сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$ 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 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$ 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 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$ та $\sim 1,10 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ у випадку $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{RE}_2$.
- Легуючі рідкісноземельні метали у сплаві $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$ сприяють збільшенню шорсткості поверхні. Шорсткість контактної та зовнішньої поверхонь аморфних сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) відрізняється. Шорсткість контактної поверхні зростає в ряду $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14} < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Dy}_2 < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Tb}_2 < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Y}_2 <$

$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Gd}_2$, а шорсткість зовнішньої поверхні збільшується в наступному ряду $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Dy}_2 \approx \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Tb}_2 < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Y}_2 < \text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14} < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Gd}_2$. Температурна модифікація приводить до зміни параметрів поверхні (R_a , R_q , R_{sk}), що зумовлено структурними змінами та високотемпературним доокисненням поверхні.

- Легування RE сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$ збільшує мікротвердість обох поверхонь стрічки. Найбільшим значенням H_v серед вихідних сплавів володіє АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Dy}_2$. Різниця між механічними властивостями контактної та зовнішньої поверхонь відповідних сплавів зменшується унаслідок відпалу за температури нанокристалізації.
- Корозійну тривкість у розчинах NaCl та KOH визначають склад АМС та морфологія поверхні. У випадку АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Gd}_2$, 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 $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Gd}_2$, і становить 1466 Ом у 0,05 М водному розчині NaCl.
- Вперше АМС систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, 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 KOH на поверхні відпалених АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{RE}_2$ протягом 1 год збільшується в ряду $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Dy}_2 < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Tb}_2 < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Y}_2 < \text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14} < \text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Gd}_2$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Botta W.J. Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys / W.J. Botta, J.E. Berger, C.S. Kiminami, V. Roche, R.P. Nogueira, C. Bolfarini // *J. Alloys Compd.* – 2013. – Vol. 586. – P. S105–S110.
2. Hennayaka H.M.M.N. Surface oxidation of the Fe based amorphous ribbon annealed at temperatures below the glass transition temperature / H.M.M.N. Hennayaka, H.S. Lee, S. Yi // *J. Alloys Compd.* – 2015. – Vol. 618. – P. 269–279.
3. Wang G. Spraying of Fe-based amorphous coating with high corrosion resistance by HVAF / G. Wang, Zh. Huang, P. Xiao, X. Zhu // *J. Manuf. Process.* – 2016. – Vol. 22. – P. 34–38.
4. Liu T. The influence of hydrogen absorption on the electrical resistivity and mechanical properties of Zr-based amorphous alloy / T. Liu, H. Shen, T. Zhang, W. Li, Ch. Qin, T. Zhang // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2013. – Vol. 365. – P. 27–32.
5. 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. Gallegod, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta // *Surf. Coat. Tech.* – 2014. – Vol. 254. – P. 238–243.
6. Kramer M.J. Rapid solidification and metallic glass formation – Experimental and theoretical limits / M.J. Kramer, H. Mecco, K.W. Dennis, E. Vargonova, R.W. McCallum, R.E. Napolitano // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2007. – Vol. 353. – P. 3633–3639.
7. Носенко В.К. Аморфні та нанокристалічні сплави для приладобудування і енергоефективних технологій / В.К. Носенко // *Вісн. НАН України.* – 2015. – № 4. – С. 68–79.
8. Ковбуз М. Електрокаталітичні властивості аморфних металевих сплавів на основі заліза та алюмінію електрохімічна / М. Ковбуз, О. Герцик, Л. Бойчишин, Б. Котур // *Праці НТШ Хім. Біохім.* – 2013. – Т. XXXIII. – С. 67–74.

9. Öztürk S. Production of rapidly solidified Cu–Sn ribbons by water jet cooled rotating disc method / S. Öztürk, B. Öztürk, F. Erdemir, G. Usta // *J. Mater. Process. Tech.* – 2011. – Vol. 211. – P. 1817–1823.
10. Ковбуз М. Способи одержання нерівноважних металевих сплавів / М. Ковбуз, Т. Переверзева, О. Герцик, Л. Бойчишин, Б. Котур, В. Носенко // *Праці НТШ Хім. Науки.* – 2016. – Т. XLIV. – С. 49–56.
11. Müller C.I. Electrochemical investigations on amorphous Fe-base alloys for alkaline water electrolysis / C.I. Müller, T. Rauscher, A. Schmidt, T. Schubert, Th. Weißgärber, B. Kieback, L. Röntzsch // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2014. – Vol. 39. – P. 8926–8937.
12. Павленко Т.П. Анализ и исследование свойств аморфных сплавов / Т.П. Павленко, М.Н. Токарь // *Електротехніка і Електромеханіка.* – 2013. – № 5. – С. 45–47.
13. Павленко Т.П. Анализ эффективности применения аморфных сплавов в сердечнике контактно-дугогасительной системы контактора / Т.П. Павленко, М.Н. Токарь // *Електромеханічні і енергозберігаючі системи.* – 2015. – Вип. 2. – С. 97–103.
14. Boichyshyn L. Physico-mechanical properties of tape and bulk samples of amorphous alloys based on Fe / L. Boichyshyn, O. Hertsyk, M. Kovbuz, T. Pereverzieva, O. Rudenko, M. Nizameiev // *Chem. Met. Alloys.* – 2016. – Vol. 9. – P. 48–53.
15. Солнцев Ю.П. Нанотехнологии и специальные материалы: Учебное пособие для вузов / Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И., Вологжанина С.А., Петкова А.П. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009. – 336 с.
16. Золотухин И.В. Аморфные металлические материалы / И.В. Золотухин // *Соросовский образовательный журнал.* – 1997. – № 4. – С. 73–78.
17. Герцик О. Корозія аморфних металевих сплавів на основі заліза в середовищі нітрат- та нітрит-іонів / О. Герцик, М. Ковбуз, Л. Беднарська, Б. Котур, І. Козак, Н. Кавчак // *Фіз.-хім. механ. матер. Спец. вип.* – 2002. – Т. 3. – С. 189–194.

18. Chrobak A. Influence of Nb on the first stage of crystallization in $\text{Fe}_{86-x}\text{Nb}_x\text{B}_{14}$ amorphous alloys / A. Chrobak, D. Chrobak, G. Heneczok, P. Kwapulinski, Z. Kwolek, M. Karolus // Mater. Sci. Eng. A. – 2004. – Vol. 382. – P. 401–406.
19. Глезер А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы / А.М. Глезер // Рос. хим. журн. – 2002. – № 5. – С. 57–63.
20. Герцик О. Вплив Ітрію на корозійну стійкість аморфного металевого сплаву Al–Gd–Ni / О. Герцик, М. Ковбуз, Л. Бойчишин, Т. Переверзева // Вісник Львів. ун-ту. Сер.хім. – 2011. – Вип. 52. – С. 311–316.
21. Глезер А.М. Аморфно-нанокристаллические сплавы / А.М. Глезер, Н.А. Шурыгина – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 452 с.
22. Рябов А.В. Новые металлические материалы и способы их производства: учебное пособие / А.В. Рябов, К.Ю. Окишев. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 64 с.
23. Cheng Y.Q. Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses / Y.Q. Cheng, E. Ma // Prog. Mater. Sci. – 2011. – Vol. 56. – P. 379–473.
24. Ma D. Power-law scaling and fractal nature of medium-range order in metallic glasses / D. Ma, A.D. Stoica, X.L. Wang // Nat. Mater. – 2009. – Vol. 8(1). – P. 30–34.
25. Miracle D.B. The efficient cluster packing model – an atomic structural model for metallic glasses / D.B. Miracle // Acta Mater. – 2006. – Vol. 54(16). – P. 4317–4336.
26. Sheng H.W. 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. – P. 419–425.
27. Судзуки К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.

28. Cargill III G.S. Microstructural variability and magnetic anisotropy in amorphous Gd-Co-based sputtered films / G.S. Cargill III // *Rapidly Quenched Metals III*. – 1978. – Vol. 2. – P. 364.
29. 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.
30. Назаров Ю.Ф. Методы исследования и контроля шероховатости поверхности металлов и сплавов / Ю.Ф. Назаров, А.М. Шкилько, В.В. Тихоненко, И.В. Компанец // *Физическая инженерия поверхности*. – 2007. – Т. 5(3–4). – С. 207–216.
31. Касияненко В.Х. Субшероховатость и морфологические особенности поверхности аморфного сплава $Fe_{82}Si_4B_{14}$ при термической обработке / В.Х. Касияненко, В.Л. Карбовский, В.А. Артемюк, Л.И. Карбовская, С.С. Смоляк, Л.П. Ключенко, А.И. Соболев, В.Е. Лозовой, Ю.А. Лукьяненко, В.К. Носенко // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. – 2015. – Т.13(2). – С. 337–347.
32. Poperenko L.V. 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(1). – P. 154–160.
33. Su Yu-G. Effect of surface roughness of chill wheel on ribbon formation in the planar flow casting process / Yu-G. Su, F. Chen, Ch.-Y. Wu, M.-H. Chang // *J. Mater. Process. Tech.* – 2016. – Vol. 229. – P. 609–613.
34. Panda A.K. 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.
35. Bukowska A. 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(19). – P. 1–4.
36. Czaja P. Surface topography, microstructure and magnetic domains in Al for Sn substituted metamagnetic Ni-Mn-Sn Heusler alloy ribbons / P. Czaja, W. Maziarz, J. Przewoźnik, A. Żywczak, P. Ozga, M. Bramowicz, S. Kulesza, J. Dutkiewicz // *Intermetallics.* – 2014. – Vol. 55. – P. 1–8.
37. Nabiałek M. Effect of rapid quenching on the copper wheel surface on the microstructure, surface development and microhardness of $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Nb}_1\text{Cu}_1\text{B}_5$ amorphous ribbons / M. Nabiałek // *Inżynieria Materiałowa.* – 2014. – Vol. 35(2). – P. 176–178.
38. Poperenko L.V. 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.
39. 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.
40. Карбовский В.Л. Исследование процессов структурной релаксации поверхности аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ методом сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии / В.Л. Карбовский, А.Г. Ильинский, Ю.В. Лепеева, Ю.А. Загородний // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2012. – Т. 34(1). – С. 99–110.
41. 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.
42. Paredes J.I. AFM investigations during the nanostructure formation in FeZrB alloys / J.I. Paredes, V.M. Prida, P. Gorria, B. Hernando // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2007. – Vol. 353. – P. 883–887.

43. Pon-On W. Nanocrystallization kinetics of amorphous $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ magnetic ribbons / W. Pon-On, P. Winotai, I-M. Tang // Mater. Res. Bull. – 2008. – Vol. 43. – P. 1004–1015.
44. Nosenko V.K. Some industrial applications of amorphous and nanocrystalline alloys / V.K. Nosenko, V.V. Maslov, V.V. Kirilchuk, A.P. Kochkubey // J. Phys. Conf. Ser. – 2008. – Vol. 98. – P. 072016 (5 pp).
45. Репников Н.И. Кинетика кристаллизации аморфного материала $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ / Н.И. Репников, С.А. Гриднев, А.В. Бирюков, Ю.П. Лебедев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2008. – Т. 10(4). – С. 266–273.
46. Щерецкий А.А. Особенности перехода аморфных сплавов на основе алюминия в кристаллическое состояние при термическом и механическом воздействиях / А.А. Щерецкий, В.Л. Лахненко, В.С. Шумихин, В.А. Соловьева // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2010. – Вып. 17. – С. 57–65.
47. Chrobak A. Influence of Nb on the first stage of crystallization in $\text{Fe}_{86-x}\text{Nb}_x\text{B}_{14}$ amorphous alloys / A. Chrobak, D. Chrobak, G. Haneczok, P. Kwapuliński, Z. Kwolek, M. Karolus // Mater. Sci. Eng. A – 2004. – Vol. 382. – P. 401–406.
48. Karolus M. Crystallization in $\text{Fe}_{76}\text{X}_2\text{B}_{22}$ (X =Cr, Zr, Nb) amorphous alloys / M. Karolus, P. Kwapuliński, D. Chrobak, G. Haneczok, A. Chrobak // J. Mater. Process. Tech. – 2005. – Vol. 162–163. – P. 203–208.
49. Zhang Y.R. Microstructural observations of the crystallization of amorphous Fe–Si–B based magnetic alloys / Y.R. Zhang, R.V. Ramanujan // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 505. – P. 97–102.
50. Герцик О. Електрохімічна ідентифікація механізму окиснення Al в аморфному сплаві $\text{Al}_{87.0}\text{Y}_{5.0}\text{Ni}_{8.0}$ / О. Герцик, М. Ковбуз, Л. Беднарська, Н. Кавчак, Б. Котур // Праці НТШ Хем. Біохем. – 2007. – Т. XVIII. – С. 87–97.

51. Torrens-Serra J. Effect of Nb in the nanocrystallization and magnetic properties of FeNbBCu amorphous alloys // J. Torrens-Serra, S. Roth, J. Rodriguez-Viejo, M.T. Clavaguera-Mora // J. Non-Cryst. Solids. – 2008. – Vol. 354. – P. 5110–5112.
52. Ahmadi S. Nano-crystallization of $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ phase in $\text{Fe}_{55-x}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Nb}_x$ ($x = 0, 3, 4$) amorphous alloys / S. Ahmadi, H.R. Shahverdi, M. Afsari, A. Abdollah-zadeh // J. Non-Cryst. Solids. – 2013. – Vol. 365. – P. 47–52.
53. Ahmadi S. Effects of Nb alloying on nano-crystallization kinetics of $\text{Fe}_{55-x}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Nb}_x$ ($x=0, 3$) bulk amorphous alloys / S. Ahmadi, H.R. Shahverdi, S.S. Saremi // J. Mater. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 27(8). – P. 735–740.
54. Ramasamy P. Kinetic analysis of the non-isothermal crystallization process, magnetic and mechanical properties of FeCoBSiNb and FeCoBSiNbCu bulk metallic glasses / P. Ramasamy, M. Stoica, A.H. Taghvaei, K.G. Prashanth, R. Kumar, J. Eckert // J. Appl. Phys. – 2016. – Vol. 119. – P. 073908 (9 pp).
55. Al-Heniti S.H. Kinetic study of non-isothermal crystallization in $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ metallic glass / S.H. Al-Heniti // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 48. – P. 177–184.
56. Kong L.H. Non-isothermal crystallization kinetics of FeZrB amorphous alloy / L.H. Kong, Y.L. Gao, T.T. Song, G. Wang, Q.J. Zhai // Thermochim. Acta. – 2011. – Vol. 522. – P. 166–172.
57. Li J. Thermal stability and crystallization behavior of $(\text{Fe}_{0.75-x}\text{Dy}_x\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05})_{96}\text{Nb}_4$ ($x=0-0.07$) bulk metallic glasses / J. Li, W. Yang, M. Zhang, G. Chen, B. Shen // J. Non-Cryst. Solids. – 2013. – Vol. 365. – P. 42–46.
58. Torrens-Serra J. Influence of composition in the crystallization process of $\text{Fe}_{75-x}\text{Nb}_{10}\text{B}_{15+x}$ metallic glasses / J. Torrens-Serra, J. Rodriguez-Viejo, M.T. Clavaguera-Mora // J. Non-Cryst. Solids. – 2007. – Vol. 353(8–10). – P. 842–844.

59. Torrens-Serra J. Study of crystallization process of $\text{Fe}_{65}\text{Nb}_{10}\text{B}_{25}$ and $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ glassy metals / J. Torrens-Serra, P. Bruna, J. Rodríguez-Viejo, T. Pradell, M.T. Clavaguera-Mora // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2008. – Vol. 18. – P. 464–468.
60. Chrobak A. Influence of rare earth elements on crystallization of $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE=Y, Gd, Tb, and Dy) amorphous alloys / A. Chrobak, V. Nosenko, G. Haneczok, L. Boichyshyn, M. Karolus, B. Kotur // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2011. – Vol. 357. – P. 4–9.
61. Telford M. The case for bulk metallic glass / M. Telford // *Mater. Today.* 2004. – Vol. 7(3). – P. 36–43.
62. Wu J. Enhanced corrosion resistance in Fe-based amorphous coatings through eliminating Cr-depleted zones / J. Wu, S.D. Zhang, W.H. Sun, Y. Gao, J.Q. Wang // *Corros. Sci.* – 2018. – Vol. 136. – P. 161–173.
63. Ковбуз М.О. Вплив поляризації аморфних металевих електродів на формування поверхневих оксидних шарів з каталітичними властивостями / М.О. Ковбуз, Л.М. Бойчишин, О.М. Герцик, Т.Г. Переверзева, Р.Я. Серкіз, Б.Я. Котур // *Фіз. хім. тв. тіла.* – 2014. – Т. 15(2). – С. 401–405.
64. Habazaki H. Corrosion of amorphous and nanograined alloys / H. Habazaki // *Shreir's Corrosion.* – 2010. – Vol. 3. – P. 2192–2204.
65. Маньковська Е. Корозійна стійкість металевих аморфних стопів та метрологічна надійність термоперетворювачів на їх основі / Е. Маньковська, П. Скоропад, А. Семенистий // *Вимірювальна техніка та метрологія.* – 2010. – № 71. – С. 98–102.
66. Souza C.A.C. Corrosion resistance of the Fe – based amorphous alloys: an overview / C.A.C. Souza, D.V. Ribeiro, C.S. Kiminani // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2016. – Vol. 442. – P. 56–66.
67. Yang X.J. Study on corrosion resistance of Fe – based amorphous coating by laser cladding in hydrochloric acid / X.J. Yang, X.L. Zhou, Z. Duan // *Phys. Procedia.* – 2013. – Vol. 50. – P. 297–303.

68. Zhu Z. Corrosion resistance of FeSiB and FeCuNbSiB alloys and its influence on their soft magnetic properties in NaOH solution / Z. Zhu, L. Yin // *Rare Met. Mater. Eng.* – 2014. – Vol. 43. – P. 1553–1557.
69. Souza C.A.C. Crystallization and corrosion resistance of amorphous FeCuNbSiB / C.A.C. Souza, C.S. Kiminami // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1997. – Vol. 219. – P. 155–159.
70. Souza C.A.C. Corrosion resistance of amorphous and nanocrystalline $\text{Fe}\pm\text{M}\pm\text{B}$ (M=Zr, Nb) alloys / C.A.C. Souza, M.F. Oliveira, J.E. May, W.J. Botta, N.A. Mariano, S.E. Kuri, C.S. Kiminami // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2000. – Vol. 273(1–3). – P. 282–288.
71. Kiminami C.S. 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, L.R.P.A. Lima, S. Suriñach, M.D. Baró, C. Bolfarini, W.J. Botta // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2010. – Vol. 356. – P. 2651–2657.
72. Moon J. Mechanical properties and thermal neutron shielding efficiency of high B amorphous ribbons in the Fe-B-Mo-Cr system / J. Moon, S. Yi. // *Met. Mater. Int.* – 2016. – Vol. 22(5). – P. 825–830.
73. Park J.-S. Effects of Gadolinium in Fe based amorphous ribbons with high boron contents on the neutron shielding efficiency / J.-S. Park, J. Kim, S.-H. Yi // *Ann. Nucl. Energy.* – 2017. – Vol. 109. – P. 365–369.
74. Герцик О. Електрохімічна оцінка реакційної здатності поверхневих шарів аморфних сплавів $\text{Fe}_{84-x}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{P}_3\text{E}_x$ / О. Герцик, Л. Бойчишин, М. Ковбуз, Б. Котур // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 2013. – Вип. 54 Ч. 2. – С. 383–388.
75. Бойчишин Л.М. Електрохімічний синтез поверхневих оксидних шарів на аморфних металевих сплавах Fe-Nb-B-PЗМ / Л.М. Бойчишин, О.М. Герцик, М.О. Ковбуз, Т.Г. Переверзева, С.І. Мудрий, Б.Я. Котур // *Фіз. хім. тв. тіла.* – 2014. – Т. 15(4). – С. 804–808.
76. Han Y. 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, A. Inoue, S.L. Zhu, E. Shalaan, F. Al-Marzouki // *Intermetallics*. – 2016. – Vol. 76. – P. 18–25.
77. Lad'yanov V.I. The effect of the topography and chemical composition of the surface layers of FeCuNbBSi amorphous alloys on their electrochemical behavior / V.I. Lad'yanov, M.A. Eremina, L.I. Zhdanova, S.F. Lomaeva, T.G. Krutkina, O.M. Kanunnikova // *Prot. Met.* – 2004. – Vol. 40(4). – P. 337–343.
78. 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 Energ.* – 2012. – Vol. 37. – P. 10499–10506.
79. 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.
80. Safizadeh F. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A review / F. Safizadeh, E. Ghali, G. Houlachi // *Int. J. Hydrogen Energ.* – 2015. – Vol. 40. – P. 256–274.
81. Estejab A. Mathematical model of a parallel plate ammonia electrolyzer for combined wastewater remediation and hydrogen production / A. Estejab, D.A. Daramola, G.G. Botte // *Water Res.* – 2015. – Vol. 77. – P. 133–145.
82. Jafariana M. Kinetics and electrocatalytic behavior of nanocrystalline CoNiFe alloy in hydrogen evolution reaction / M. Jafariana, O. Azizi, F. Gobal, M.G. Mahjani // *Int. J. Hydrogen Energ.* – 2007. – Vol. 32. – P. 1686–1693.
83. Jukic A. Electrocatalytic behavior of the $\text{Co}_{33}\text{Zr}_{67}$ metallic glass for hydrogen evolution / A. Jukic, J. Piljac, M. Metikoš-Hukovic // *J. Mol. Catal. A-Chem.* – 2001. – Vol. 166. – P. 293–302.

84. Grubač Z. Electrocatalytic activity of the Ni_{57.3}Co_{42.7} alloy for the hydrogen evolution / Z. Grubač, A. Sesar // *Croat. Chem. Acta.* – 2017. – Vol. 90(2). – P. 273–280.
85. Krstajić N. On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution Part I. The mechanism / N. Krstajić, M. Popović, B. Grgur, M. Vojnović, D. Šepa // *J. Electroanal. Chem.* – 2001. – Vol. 512. – P. 16–26.
86. Rosalbino F. 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 Energ.* – 2008. – Vol. 33. – P. 6696–6703.
87. Navarro-Flores E. Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium / E. Navarro-Flores, Zh. Chong, S. Omanovic // *J. Mol. Catal. A-Chem.* – 2005. – Vol. 226. – P. 179–197.
88. Poroč-Serižan M. Synthesis and characterization of nickel iron alloys by electrodeposition / M. Poroč-Serižan, S. Gutt, Gh. Gutt, M.M. Bobu, T. Severin // *Metal.* – 2010. – P. 634–640.
89. Rosalbino F. Electrocatalytic properties of Fe–R (R = rare earth metal) crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis / F. Rosalbino, D. Macciò, E. Angelini, A. Saccone, S. Delfino // *J. Alloys Compd.* – 2005. – Vol. 403. – P. 275–282.
90. Valek L. Impedance spectroscopy characterization of the electrodeposited Ni-15Mo catalyst designed for the HER in acid solution: modified porous model / L. Valek, M. Metikoš-Huković, Z. Grubač // *J. New Mat. Electr. Syst.* – 2006. – Vol. 9. – P. 145–153.
91. Safizadeh F. Electrocatalytic activity and corrosion behavior of Fe-Mo and Fe-Mo-P coatings employed as cathode material for alkaline water electrolysis / F. Safizadeh, G. Houlachi, E. Ghali // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2018. – Vol. 43(16). – P. 7938–7945.

92. Brookes H.C. The electrochemical and electrocatalytic behaviour of glassy metals / H.C. Brookes, C.M. Carruthers, B. Doyle // *J. Appl. Electrochem.* – 2005. – Vol. 35. – P. 903–913.
93. 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.
94. Понеділок Г.В. Особливості температурних залежностей магнітних властивостей аморфного сплаву на основі кобальту / Г.В. Понеділок, А.К. Борисюк // *Наук. пр. Міжнар. наук. конф. "Іван Фещенко-Чопівський: вчений і патріот"*. – Львів, 2009. – С. 38–42.
95. Chrobak A. Optimization of soft magnetic properties in $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb and Dy) group of amorphous alloys / A. Chrobak, G. Haneczok, O. Zivotsky, A. Hendrych, J. Kansy, B. Kotur // *Acta Phys. Pol. A.* – 2016. – Vol. 130(4). – P. 916–919.
96. Chrobak A. Effect of rare earth additions on magnetic properties of $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (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. – P. 603–608.
97. Karolus M. Applications of Rietveld refinement in Fe–B–Nb alloy structure studies / M. Karolus // *J. Mater. Process. Tech.* – 2006. – Vol. 175. – P. 246–250.
98. Hasiak M. Microstructure and some magnetic properties of amorphous and nanocrystalline Fe–Cu–Nb–Si–B alloys / M. Hasiak, W.H. Czurzyńska, Y. Yamashiro // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2000. – Vol. 293. – P. 261–266.
99. Ziółkowski G. 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, J. Klimontko, M. Kądziołka-Gaweł, G. Haneczok // *Acta Phys. Pol. A.* – 2012. – Vol. 121(5–6). – P. 1266–1269.

100. Chrobak A. Phase structure and magnetic properties of Fe–Nb–B–Tb type of bulk nanocrystalline alloys / A. Chrobak, G. Ziołkowski, N. Randrianantoandro, J. Klimontko, G. Haneczok // *J. Alloys Compd.* – 2012. – Vol. 537. – P. 154–158.
101. A.-T. Le AFM study and magnetic properties on nanocrystalline $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x = 1\sim 5$) alloys / A.-T. Le, N. Chau, N.D. Cuong, N.D. The, Ch.-O. Kim, J.-R. Rhee, H. Lee // *J. Magn.* – 2006. – Vol. 11(1). – P. 43–50.
102. Белозеров В. Аморфные металлические материалы / В. Белозеров, Ю. Стародубцев // *Силовая электроника.* – 2009. – №2. – С. 86–89.
103. Никируй Ю.С. Вплив лазерного опромінення на структуру та властивості аморфного сплаву $\text{Fe}_{73.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ / Ю.С. Никируй, С.І. Мудрий, А.К. Борисюк // *Фіз. хім. тв. тіла.* – 2012. – Т. 13(4). – С. 890–894.
104. Liu Z.Y. Cooling rate effect on Young's modulus and hardness of a Zr-based metallic glass / Z.Y. Liu, Y. Yang, S. Guo, X.J. Liu, J. Lu, Y.H. Liu, C.T. Liu // *J. Alloys Compd.* – 2011. – Vol. 509. – P. 3269–3273.
105. Singh D. 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.
106. Singh D. Effect of quenching rate on the microstructure and mechanical behavior of $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{21}\text{Ga}_4$ glassy alloy / D. Singh, D. Singh, R.K. Mandal, O.N. Srivastava, R.S. Tiwari // *Mater. Charact.* – 2017. – Vol. 134. – P. 18–24.
107. Лисов В.І. Отримання аморфно-нанокристалічних сплавів частковою кристалізацією металевих стекол / В.І. Лисов, Т.Л. Цареградська, О.В. Турков, Г.В. Саєнко // *Журнал нано- та електронної фізики.* – 2017. – Т. 9(3). – С. 03006 (4 с).

108. Szewieczek D. Structure and mechanical properties of amorphous $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ alloy during crystallisation / D. Szewieczek, J. Tyrlik-Held, S. Lesz // *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* – 2007. – Vol. 24(2). – P. 87–90.
109. Kursun C. Microstructural characterization of rapidly solidified $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_5\text{Ti}_5$ amorphous alloy / C. Kursun, M. Gögebakan, Y. Gencer // *J. Alloys Compd.* – 2015. – Vol. – 643. – P. S33–S38.
110. Zdrowska K. Properties ribbon amorphous $\text{Fe}_{73}\text{Ti}_5\text{Y}_3\text{B}_{19}$ and $\text{Fe}_{73}\text{Co}_5\text{Y}_3\text{B}_{19}$ produced by melt-spinning / K. Zdrowska, P. Kwarciak, M. Szota, M. Nabiałek // *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* – 2013. – Vol. 61(1). – P. 20–28.
111. Pietrusiewicz P. Effect of selected alloying elements on the soft-magnetic and mechanical properties of injection-cast $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{10}\text{Y}_8\text{Me}_1\text{B}_{20}$ alloys (Me = Nb, W or Mo) / P. Pietrusiewicz, M. Nabiałek // *Arch. Metall. Mater.* – 2018. – Vol. 63(1). – P. 61–64.
112. Zhang K. New fracture morphology of amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy / K. Zhang, X. Li // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2008. – Vol. 18. – P. 383–387.
113. Pan D.G. 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(1–2). – P. 145–149.
114. 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(12). – P. 121908 (3 pp).
115. Wang G. Evolution of nanoscale morphology on fracture surface of brittle metallic glass / G. Wang, Y.T. Wang, Y.H. Liu, M.X. Pan, D.Q. Zhao, W.H. Wang // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. – P. 121909(3 pp).
116. Петрина Д.Ю. 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. матеріалів. – 2012. – № 5. – С. 21–26.
117. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия 3-е изд., испр. / Н.С. Ахметов. – М.: Высш. шк., Изд. центр "Академия", 2001. – 743 с.
118. Мудрий С.І. Фізика кластерів і наносистем. Навч. посіб. / С.І. Мудрий. – Львів: Львівський національний університет імені Івана Франка, 2008. – 446 с.
119. Rud A.D. Atomic structure and hydrogen storage properties of amorphous–quasicrystalline Zr–Cu–Ni–Al melt-spun ribbons / A.D. Rud, U. Schmidt, G.M. Zelinska, A.M. Lakhnik, G.Ya. Kolbasov, M.O. Danilov // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2007. – Vol. 353. – P. 3434–3438.
120. Mudry S. Nanocrystallization in $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_{2.5}\text{Mn}_{2.5}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ amorphous alloy / S. Mudry, Yu. Kulyk, S. Zhovneruk // *J. Alloys Compd.* – 2014. – Vol. 586. – P. S126–S129.
121. Rho I.C. Crystallization of amorphous alloy CoFeCrSiB / I.C. Rho, C.S. Yoon, C.K. Kim, T.Y. Byun, K.S. Hong // *Mater. Sci. Eng. B*. – 2002. – Vol. 96. – P. 48–52.
122. Moharrama A.H. Crystallization kinetics of two overlapped phases in $\text{As}_{40}\text{Te}_{50}\text{In}_{10}$ glass / A.H. Moharrama, M. Abu El-Oyounb, M. Rashad // *Thermochim. Acta*. – 2013. – Vol. 555. – P. 57–63.
123. Wei X. Crystallization kinetics of an amorphous $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{10}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_5$ alloy / X. Wei, X. Wang, X. Wang, F. Han // *J. Mater. Sci.* – 2010. – Vol. 45. – P. 6593–6598.
124. Shkodich N.F. Crystallization of amorphous $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ alloy prepared by high-energy ball milling / N.F. Shkodich, S.G. Vadchenko, A.A. Nepapushev, D.Yu. Kovalev, A.S. Mukasyan // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 741. – P. 575–579.
125. Lin W. Effect of Nb, Si and Cu on the crystallization process and magnetic properties of FeNbBP alloys / W. Lin, Y.Z. Yang, J. Xu, W. Li // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 735. – P. 1195–1199.

126. Ahmadi S. Nanocrystallization of α -Fe crystals in $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Nb}_3$ bulk amorphous alloy / S. Ahmadi, H.R. Shahverdi, S.S. Saremi // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 27(6). – P. 497–502.
127. Bayri N. Crystallisation kinetics of $\text{Co}_{75-x}\text{M}_x\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ (M = Fe, Mn, Cr and x = 0, 5) amorphous alloys / N. Bayri, V.S. Kolat, T. Izgi, S. Atalay, H. Gencer, P. Sovak // *Acta Phys. Pol. A.* – 2016. – Vol. 129(1). – P. 84–87.
128. Han X. Compositional dependence of crystallization kinetics in Zr-Ni-Al metallic glasses / X. Han, F. Ding, Y. Qin, D. Wu, H. Xing, Y. Shi, K. Song, Ch. Cao // *Vacuum.* – 2018. – Vol. 151. – P. 30–38.
129. Musiał A. Thermal stability and glass forming ability of amorphous $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$ alloy / A. Musiał, Z. Śniadecki, B. Idzikowski // *Mater. Des.* – 2017. – Vol. 114(15). – P. 404–409.
130. Ліщинський І.М. Процес неізотермічної кристалізації в стеклах $(\text{As}_{0.4}\text{Te}_{0.6})_{100-x}\text{Ag}_x$ (x = 0, 5, 15 ат. %) / І.М. Ліщинський, І. Кабан, В. Гоєр, В.М. Варварук // *Фіз. хім. тв. тіла.* – 2010. – Т. 11(1) – С. 104–109.
131. Qiao J.C. Isochronal and isothermal crystallization in $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ bulk metallic glass / J.C. Qiao, J.M. Pelletier // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2012. – Vol. 22. – P. 577–584.
132. Peixoto E.B. Study of the dynamic of crystallization of an amorphous $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ribbon through Johnson-Mehl-Avrami model / E.B. Peixoto, E.C. Mendonça, S.G. Mercena, A.C.B. Jesus, C.C.S. Barbosa, C.T. Meneses, J.G.S. Duque, R.A.G. Silva // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 731. – P. 1275–1279.
133. Patial B.S. Kinetics of amorphous-crystalline transformation of some Se-Te-In chalcogenide glasses using Gao and Wang model / B.S. Patial, N. Thakur, S.K. Tripathi // *J. Nano-Electron Phys.* – 2013. – Vol. 5 (2). – P. 02017 (4 pp).

134. Starink M.J. Analysis of aluminium based alloys by calorimetry: quantitative analysis of reactions and reaction kinetics / M.J. Starink // *Int. Mater. Rev.* – 2004. – Vol. 49(3–4). – P. 191–226.
135. Feizabada M.H.Kh. Improvement of soft magnetic properties of $\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ amorphous alloy: A kinetic study approach / M.H.Kh. Feizabada, Gh.R. Khayatia, Sh. Sharafia, M. Ranjbar // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2018. – Vol. 493. – P. 11–19.
136. Ahmadi S. Kinetics of α -Fe nanocrystallization in $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{B}_{16}\text{C}_4$ bulk amorphous alloy / S. Ahmadi, H.R. Shahverdi, S.S. Saremi // *Iran. J. Mater. Sci. Eng.* – 2010. – Vol. 7(4). – P. 25–29.
137. Paul T. Kinetics of isochronal crystallization in a Fe-based amorphous alloy / T. Paul, A. Loganathan, A. Agarwal, S. P. Harimkar // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 753. – P. 679–687.
138. Nova. Модуль обработки изображений: справочное руководство. – М.: «НТ – МДТ». – 2006. – 120 с.
139. Paluga M. 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.
140. Nabiałek M. Novel, Fe-based functional bulk amorphous materials obtained using suction casting method / M. Nabiałek // *Inżynieria Materiałowa.* – 2014. – Vol. 35(2). – P. 171–175.
141. Мудрий С.І. Кристалізація аморфного сплаву $\text{Fe}_{73,7}\text{Nb}_{2,4}\text{Cu}_{1,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ під дією лазерного опромінення поверхні / С.І. Мудрий, Ю.С. Никируй // *Фіз. хім. тв. тіла.* – 2010. – Т. 11(2). – С. 395–400.
142. Naylor A. 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(2). – P. 9 (10 pp).

143. Салій Я.П. Особливості розподілу нанооб'єктів на поверхні парофазних конденсатів напівпровідників IV-VI / Я.П. Салій, М.А. Рувінський, Л.І. Никируй // Фіз. хім. тв. тіла. – 2016. – Т. 17(4). – С. 471–475.
144. Скирта Ю.Б. Вплив відпалу на структуру поверхні плівок Ni_2MnGa / Ю.Б. Скирта // Металлофиз. новейшие технол. – 2016. – Т. 38(9). – С. 1179–1194.
145. Вірич С.О. Матеріалознавство. Лабораторні роботи. Для студентів напряму підготовки 6.050503 "Машинобудування та металообробка", всіх форм навчання / Вірич С.О., Горячева Т.В., Бабенко М.О., Лаппо І.М. – Красноармійськ: КІІ Дон НТУ, 2012. – 51 с.
146. Герцик О.М. Вплив низькотемпературної обробки на властивості аморфних сплавів на основі заліза / О.М. Герцик, Т.Г. Переверзева, М.О. Ковбуз, Л.М. Бойчишин // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2016. – Т. 7(3). – С. 322–329.
147. Ковбуз М. Формування олігомерних покриттів на поверхні кобальтових аморфних сплавів / М. Ковбуз, О. Герцик, Л. Беднарська, Б. Котур // Праці НТШ Хем. Біохем. – 2008. – Т. 21. – С. 133–149.
148. Seri O. The Differentiating polarization curve technique for the Tafel parameter estimation / O. Seri, B. Siree // Catalysts. – 2017. – Vol. 7. – P. 239 (15 pp).
149. Ковальчук Є.П. Фізична хімія. Підручник / Є.П. Ковальчук, О.В. Решетняк – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2007. – 800 с.
150. 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(4). P. 1103–1107.
151. Герцик О.М. Вплив термічної та магнітної обробки на антикорозійну стійкість аморфних сплавів $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ та $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ / О.М. Герцик, М.О. Ковбуз, О.А. Єзерська,

- Т.Г. Переверзева, Л.М. Беднарська // Фіз. і хім. тв. тіла. – 2011. – Т. 12(2). – С. 483–489.
152. Бойчишин Л. Вплив додатків заліза на корозійну тривкість аморфного металевого сплаву $Al_{87}Gd_5Ni_8$ / Л. Бойчишин, Ю. Кубіштаць, А. Будньоць, М. Ковбуз // Фіз.-хім. механ. матер. – 2010. – № 5. – С. 30–36.
153. Герцик О.М. Вплив термообробки та змінного магнітного поля на хімічний опір аморфних сплавів на основі Феруму / О.М. Герцик, М.О. Ковбуз, Т.Г. Переверзева, А.К. Борисюк, Л.М. Бойчишин // Фіз.-хім. механ. матер. – 2014. – № 3. – С. 128–134.
154. Бойчишин Л.М. 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.
155. Frączyk A. The activation energy of primary crystallization of $Fe_{95}Si_5$ metallic glass / A. Frączyk // Techn. Sc. – 2011. – Vol. 14(1). – P. 93–100.
156. Wang H.R. Crystallization kinetics of an amorphous Zr–Cu–Ni alloy: calculation of the activation energy / H.R. Wang, Y.L. Gao, Y.F. Ye, G.H. Min, Y. Chen, X.Y. Teng // J. Alloys Compd. – 2003. – Vol. 353. – P. 200–206.
157. Minić D.M. Thermal stability and crystallization of $Fe_{89.8}Ni_{1.5}Si_{5.2}B_3C_{0.5}$ amorphous alloy / D.M. Minić, A. Gavrilović, P. Angerer, D.G. Minić, A. Maričić // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 482. – P. 502–507.
158. Minić D.M. Crystallization of α -Fe phase in amorphous $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$ alloy / D.M. Minić, A. Maričić, B. Adnadević // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 473. – P. 363–367.
159. Даниляк М.–О.М. Вплив додатків РЗМ на термічну стабільність аморфного сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ / 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.
160. 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, M.–O.M. Danyliak, B.Ya. Kotur // Proceeding of XV Ukrainian-Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications, simultaneously with 2nd NANOBIOIMAT conference – Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials. – Lviv, 2016. – P. 12.
161. Danyliak M.–O.M. Nanocrystallization kinetics of Fe₈₂Nb₂B₁₄RE₂ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous alloys / M.–O.M. Danyliak, O.V. Reshetnyak, L.M. Boichyshyn // Collected abstracts of the XIII International Conference on crystal chemistry of intermetallic compounds. – Lviv, 2016. – P. 136.
162. 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 // Adsorpt. Sci. Technol. – 2017. – Vol. 35(7-8). – P. 623–629.
163. Danyliak M.–O.M. Kinetics study of nanocrystallization in Fe₈₂Nb₂B₁₄RE₂ (RE = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous alloys / M.–O.M. 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.
164. 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.

165. Герцик О. Вольтамперометрія аморфного металевго сплаву $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ у агресивних середовищах при різних швидкостях циклічного сканування потенціалу / О. Герцик, Т. Переверзева, М.–О. Даниляк, Н. Пандяк // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2015. – Вип. 56. Ч. 2. – С. 414–420.
166. Герцик О. Вплив елементного складу і форми зразків аморфного сплаву на антикорозійну тривкість у водних розчинах / О. Герцик, Л. Бойчишин, М. Ковбуз, М.–О. Даниляк // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2016. – Вип. 57. Ч. 2. – С. 534–540.
167. 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.
168. 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.
169. Бойчишин Л. Наноггеометрія поверхні аморфних сплавів композиційного складу $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{REM}_2$ (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.
170. 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.
171. 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.
172. 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.
173. 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.
174. Носенко В.К. Влияние замены никеля кобальтом на термическую устойчивость и микротвёрдость сплавов $Al_{86}Ni_8Gd_6$ и $Al_{86}Ni_8Y_6$ с аморфной и нанокompозитной структурой / В.К. Носенко, Е.А. Сегида, А.А. Назаренко, Т.Н. Моисеева, С.А. Костыря, Е.А. Свирдова, В.И. Ткач // Металлофиз. новейшие технол. – 2015. – Т. 37(1). – С. 49–65.
175. 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.
176. 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.

177. Mihailov L. Electrocatalytic behavior of Ni-based amorphous alloys for hydrogen evolution / L. Mihailov, T. Spassov, I. Kanazirski, I. Tsvetanov // *J. Mater. Sci.* – 2011. – Vol. 46. P. 7068–7073.
178. Даниляк М.–О.М. Корозійна тривкість аморфних сплавів на основі Fe легуваних 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.
179. 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 та інновації.* – 2005. – № 1(3) – С. 92–111.
180. Патент України на винахід № 117979 Україна, МПК С01В 3/50 (2006.01) С01В 3/54 (2006.01) С25В 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), Переверзева 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.
181. Артеменко В.М. Методичні вказівки до лабораторної роботи за темою „Кінетика електролітичного виділення водню” для студентів спеціальностей „Технічна електрохімія” і „Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі” денної та заочної форм навчання / В.М. Артеменко, М.Д. Сахненко, В.В. Штефан. – Харків: НТУ "ХПІ", 2007. – 32 с.
182. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions / M. Pourbaix. –National Association of Corrosion Engineers. 1974. – 644 p.

183. Даниляк М.–О. Дослідження корозійної стійкості АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, 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.
184. Тітов В.Є. Нові електрохімічні процеси отримання водню / В.Є. Тітов, В.А. Лопушанська, В.М. Бондаренко, В.С. Дядюн, В.Г. Кошечко // Фундаментальні проблеми водневої енергетики / Під ред. В.Д. Походенка, В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна. – К.: «КІМ», 2010. – С. 468–492.
185. Domínguez-Crespo M.A. Kinetic study of hydrogen evolution reaction on $\text{Ni}_{30}\text{Mo}_{70}$, $\text{Co}_{30}\text{Mo}_{70}$, $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ and $\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mo}_{70}$ alloy electrodes / M.A. Domínguez-Crespo, M. Plata-Torres, A.M. Torres-Huerta, E.M. Arce-Estrada, J.M. Hallen-López // Mater. Charact. – 2005. – Vol. 55. – P. 83–91.

ДОДАТОК

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

7. 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.
8. Бойчишин Л. Наноггеометрія поверхні аморфних сплавів композиційного складу $Fe_{82}Nb_2B_{14}REM_2$ (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.
9. **Danyliak M.–O.** 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.
10. 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.
11. **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.
12. 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)**, Переверзева 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.

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

14. **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*)
15. **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 NANOBIO-MAT conference – Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials. – Lviv, 2016. – P. 12. (*стендова доповідь*)
16. **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*)
17. **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*)
18. **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, А.О. 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*)

19. **Даниляк М.–О.** Наногіометрія 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*)
20. **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*)
21. **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*)
22. **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*)
23. **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*)
24. **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)

25. **Даниляк М.–О.М.** Вплив елементного складу та термообробки на механічні властивості аморфних металевих сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{RE}_2$ (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)

26. **Даниляк М.–О.** Дослідження корозійної стійкості АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, 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:

2. 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.