

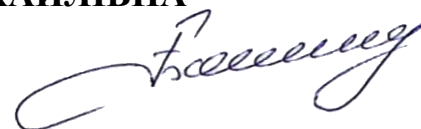
Львівський національний університет імені Івана Франка
ВУЗ або наукова установа, де виконана робота

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

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

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

БОЙЧИШИН ЛІДІЯ МИХАЙЛІВНА



УДК 544.022.6.032.4-161:543.55

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

02.00.04 – фізична хімія
102 Хімічні науки

РЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Львів – 2022

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка МОН України

Опоненти:

- **Колотілов Сергій Володимирович**, доктор хімічних наук, старший дослідник, в. о. заступника директора з наукової роботи Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського, м. Київ, спеціальність 02.00.01 – неорганічна хімія; 02.00.04 – фізична хімія.

- **Завалій Ігор Юліанович**, доктор хімічних наук, чл.-кор. НАН України, професор, завідувач відділу водневих технологій та матеріалів альтернативної енергетики Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України, м. Львів, спеціальність 02.00.01 – неорганічна хімія.

- **Роїк Олександр Сергійович**, доктор хімічних наук, доцент кафедри фізичної хімії, професор кафедри фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, м. Київ, спеціальність 02.00.04 – фізична хімія.

Захист відбудеться 31 січня 2022 р. о 14.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради з присудження наукового ступеня доктора наук Д 35.051.10 за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, аудиторія № 2.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5) та на сайті за посиланням <https://lnu.edu.ua/thesis/boychyshyn-lidiia-mykhaylivna/>

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
з присудження наукового
ступеня доктора наук



Яремко З. М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

Особливий інтерес викликає кінетика утворення та росту нанокристалів. У аморфній матриці формуються кластери основного компоненту, наноструктуровані частинки твердих розчинів або інтерметалічних сполук основного компонента з легуючими додатками. Їх розмір, орієнтація 1, 2, чи 3 вимірний ріст залежить від умов та тривалості відпалу аморфних металевих сплавів. Важливим є дослідження сплавів Al/Fe-РЗМ-ПМ у інтервалі від 298 до 900 К з метою створення стабільних нанокompatитних структур та встановлення температурних меж їх існування. Оптимізуючи температурні впливи на АМС можна відтворювано отримувати нанокристалічні композитні структури з вмістом одного чи різних видів нанокристалів. Для того, щоб керувати нанокристалізаційними процесами необхідно вивчити кінетичні закономірності зародження, росту та гальмування утворення нанокристалів в аморфній матриці Al/Fe-РЗМ-ПМ, (де РЗМ - рідкісноземельний метал Y, Dy, Gd, Tb, ПМ - d-елемент Ni, Fe, Nb). Такі дослідження дозволять формувати металеві нанокompatитні матеріали із високою в'язкістю, особливими міцнісними характеристиками, корозійною тривкістю та підвищеною каталітичною активністю (в гетерогенному каталізі). Актуальним питанням є можливість контрольованого та відтворюваного синтезу нанокристалів (розмір, форма, напрямок росту, контакт між собою) в аморфній матриці з метою гальмування руйнівних процесів, що зумовлюють зниження їх цінних властивостей, а також встановлення взаємозв'язку між елементним складом, структурою та властивостями аморфних сплавів на основі алюмінію або заліза.

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

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

Одержані результати увійшли до звітів семи держбюджетних науково-дослідних робіт, які виконувалися в рамках напряму відповідно до Закону України

«Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» (до 2020 року), «Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, 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 напрямку «Найважливіші фундаментальні проблеми хімії та розвитку хімічних технологій», та входили до Тематичних планів науково-дослідних робіт Львівського національного університету імені Івана Франка, а саме: 1) Комплексне дослідження фізико-хімічних та структурних особливостей аморфних металевих сплавів як каталізаторів (2003–2005 рр., № д/р 0103U001907); 2) Формування і фізико-хімічні властивості захисних та реакційних шарів на поверхні аморфних металевих сплавів (2006–2008 рр., № д/р 0106U001325); 3) Наноструктурування аморфних металевих сплавів на основі алюмінію як фактор регулювання їх фізико-хімічних властивостей (2009–2011 рр., № д/р 0109U002087); 4) Електрокаталітична активність аморфних металевих сплавів та їх змішаних оксидів в реакціях виділення водню (2012–2014 рр., № д/р 0112U001295); 5) Об'ємні та стрічкові аморфні сплави на основі заліза, леговані d-елементами, як основа нових матеріалів (2015–2016 рр., № д/р 0115U0032631); 6) Фізико-хімія формування магнітних кластерів, їхній вплив на властивості аморфних сплавів, легованих перехідними та рідкісноземельними металами (2017–2019 рр., № д/р 0117U001236); 7) Структура, кінетика формування та фізико-хімічні властивості нанофазних композитів на основі алюмінію (2020–2022 рр., № д/р 0120U102128). Частина результатів була отримана під час реалізації міжнародного українсько-польського проекту №М/37 «Магнітні властивості і нанокристалізація м'яких магнітних аморфних сплавів, одержаних методом melt spinning»; (№ д/р 0109U005156; 2009–2011 рр.), у виконанні яких дисертантка приймала безпосередню участь як відповідальний виконавець та науковий керівник. З 2012 року дослідження в рамках держбюджетних тем виконувалися відповідно до Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010–2014 роки.

Мета і завдання дослідження.

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

Основні завдання роботи:

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

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

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

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

Методи дослідження. В дисертаційній роботі використані сучасні методи дослідження, а саме: диференціальну скануючу калориметрію при різних швидкостях нагрівання для встановлення температур фазових переходів та розрахунку кінетичних параметрів утворення наноелементів у аморфній металевій матриці; X-променевий метод вивчення структури, на основі якого розраховано параметри перших координаційних сфер, змодельовано ближнє впорядкування атомів, а також розраховано розміри та встановлено тип структур утворених внаслідок температурної модифікації АМС; наноелементи різної дисперсності та складу охарактеризовані методами високороздільної трансмісійної електронної мікроскопії, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійним мікроаналізом; механічні властивості АМС досліджено вимірюванням мікротвердості за Вікерсом; методи дослідження магнітних властивостей; атомно-силову мікроскопію для вивчення стану поверхні зразків; методи електрохімічної імпедансної спектроскопії, хронопотенціометрії та вольтамперометрії для дослідження корозійної тривкості зразків, їх електрохімічних та електрокаталітичних (щодо реакції виділення водню) властивостей.

Використаний набір експериментальних методів, комплекс програмного забезпечення для опрацювання одержаних результатів створює основи для системного обґрунтування взаємозв'язку особливостей формування наноструктури та фізико-хімічних властивостей нанофазних композитів на основі алюмінію. Використання декількох взаємодоповнюючих методів досліджень, а також

комплексне використання набору сучасних методик, відтворюваність експериментального матеріалу дозволяє зробити висновки про обґрунтованість та достовірність отриманих результатів, що відповідають сучасним уявленням в галузях фізичної хімії, неорганічної хімії та хімічного матеріалознавства.

Наукова новизна одержаних результатів. Основні наукові результати, які вперше отримані в дисертаційній роботі ґрунтуються на результатах фізико-хімічних досліджень двох груп АМС: I - $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$, $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_4\text{Fe}_4$, $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Dy}_1\text{Ni}_8$ та $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ та II - $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Dy}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Gd}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Tb}_2$, зокрема:

- розраховано кінетичні параметри нанокристалізації для АМС $\text{Al}_{87}\text{PЗМ}_5\text{ПМ}_8$, а саме значення коефіцієнта k_0 , який пропорційний кількості зародків кристалізації, та константи швидкості нанокристалізації k . Виявлено, що найбільшою термічною стабільністю володіють Al-АМС з додатками Fe, що підтверджують найнижчі значення k і k_0 ($2,3\text{--}2,82$) с^{-1} та $(8,44\text{--}89,6)\cdot 10^{22}$ с^{-1} , відповідно, зсув температур кристалізації в бік вищих температур до 100 К та найвищі значення енергії активації кристалізації ($233\text{--}333$ кДж/моль). Вперше встановлено, що внаслідок легування залізом кристалізація є дифузійно-контрольованою. Це призводить до утворення найменших, порівняно з іншими дослідженими АМС на основі алюмінію, нанокристалів розміром 4–6 нм, ріст яких відбувається в 1D вимірі з утворенням видовжених структур, оточених аморфною матрицею збагаченою атомами Fe/Ni та PЗМ. Водночас ріст нанокристалів під час термообробки інших АМС відбувається у 2D вимірах за рахунок міжфазового контролю.

- встановлено, що кластероподібну структуру АМС системи $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{PЗМ}_2$ формують неіонізовані атоми, а саме пари Fe–Fe, Fe–PЗМ та Nb–Nb. Процес кристалізації є дифузійно-контрольованим, при цьому ніобієві дифузійні шари на межі кластер | об'єм АМС запобігають росту та об'єднанню наночастинок. Легування 2 ат % PЗМ базового сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$ помітно підвищує характеристичні температури кристалізації (збільшує стабільність АМС до термообробки) і, відповідно, енергію активації процесу. Значення k і k_0 для Fe-АМС, які леговані PЗМ становлять $(1,1\text{--}1,19)$ с^{-1} та $(0,024\text{--}9,79)\cdot 10^{37}$ с^{-1} , відповідно.

- проведено порівняння механізмів та складу продуктів кристалізації АМС у умовах динамічного та ізотермічного відпалу. Показано, що першому випадку утворюється метастабільна ІМС $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{PЗМ}_4$, яка за вищих температур розкладається за схемою: $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{PЗМ}_4 \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni} + \text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{PЗМ}_3$. Водночас ізотермічний одногодичний відпал сплавів за температур завершення трьох етапів кристалізації призводить до утворення спочатку нанокристалів Al(PЗМ), а за вищих температур – також термодинамічно стійких ІМС Al_3Ni , $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{PЗМ}_3$ або $\text{Al}_8\text{ПМ}_4\text{PЗМ}$ (для АМС складу Al-Ni-PЗМ та Al-Ni/Fe-PЗМ, відповідно). Виявлено, що особливістю АМС $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ є його кристалізація у п'ять стадій, з формуванням нанокристалів твердого розчину Al(Dy) та утворення ІМС $\text{Al}_{10}\text{Fe}_2\text{Dy}$.

- зафіксовано п'ять стадій температурної зміни електроопору, встановлено, що в температурному інтервалі від 300 К до температури максимуму першої стадії кристалізації Al-АМС поводять себе напівпровідники через зміну локального

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

- за результатами ЕІС розраховано товщину захисних шарів АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_8$ яка становить 27,4; 19,6 та 22,1 нм відповідно. Введення у склад АМС Fe приводить до утворення первинного щільного та пористого шарів товщиною 47–52 та 255–336 нм, відповідно, для яких характерний дірковий тип провідності. Розрахунки за рівнянням Мотт-Шотки показали, що захисні оксигідроксидні шари на поверхні всіх інших сплавів системи Al-Ni-РЗМ володіють напівпровідникові властивостями *n*-типу. Встановлено, відпал усіх АМС призводить до зміни типу провідності поверхневих шарів на протилежний.

- Al-АМС проявляють електрокаталітичні властивості в реакції виділення водню з лужних розчинів, яка переходить з кінетичної у дифузійно-контрольовану область протікання процесу при $-(0,7 \div 0,8)$ В. Показано, електрохімічна активність АМС щодо РВВ зумовлена накопиченням на поверхні електрода дрібнодисперсних частинок металевого Ni в результаті електрохімічного окиснення-відновлення поверхні АМС.

- одногодичний відпал $Fe_{82}Nb_2V_{14}PЗМ_2$ за температур першої стадії кристалізації як на повітрі, так і у вакуумі призводить до агломерації вихідних поверхневих наноутворень. В свою чергу відпал у вакуумі призводить до зменшення різниці між механічними властивостями контактної та зовнішньої поверхонь відповідних сплавів. Одногодичний відпал в атмосфері повітря значення мікротвердості зовнішньої сторони вирівнюються до значень ~ 12 ГПа, тоді як для контактної поверхні вони зростають на 10–50 % і коливаються у діапазоні 9,5–15,5 ГПа

- досліджено електричні властивості АМС системи $Fe_{82}Nb_2V_{14}PЗМ_2$, де РЗМ – метали ітрієвої підгрупи (Y, Gd, Tb та Dy), окремо для обох поверхонь стрічкових зразків. Виявлено, що величина питомого електричного опору зовнішньої сторони стрічки (як до, так і після відпалу) є суттєво (на один-два порядки) вищою порівняно з контактною поверхнею, що пояснюється їх різною морфологією і, відповідно, різною товщиною захисного оксидного шару, який формується під час зберігання зразків на повітрі.

- АМС системи Fe-Nb-V-РЗМ розділено на дві групи залежно від величини магнітонеоборотного ефекту (МІ-ефект). Для сплавів першої групи (Y- та Gd-леговані АМС) характерні відносно низькі значення ступеня магнітної необоротності при 2 К – близько 5 % за низьких температур, тоді як у випадку другої групи (сплави леговані Dy та Tb) – більш ніж 50 %. Показано, що така

різниця щодо величин МІ-ефекту пов'язана з формуванням специфічної магнітної доменної структури, а саме т. зв. структури “відбитків пальців”, яка викликає ефект блокування на атомному рівні саме для Tb- та Dy-легованих зразків. Виявлено, що початкова магнітна сприйнятливість μ також суттєво відрізняється для цих двох груп сплавів. Якщо сплавам $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ та $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ характерне високе значення μ (530 та 750, відповідно), то у АМС другої групи добавки РЗМ викликають локальну магнітну анізотропію, яка відповідає за зниження магнітної сприйнятливості майже у п'ять разів.

- АМС-електроди системи $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{PЗМ}_2$ (РЗМ \equiv Y, Gd, Tb та Dy) апробовано в макеті електролізера для добування водню ($E = -1,1$ В) з 1,0 М розчинів КОН показали збільшення виходу водню у 1,5–5 разів при переході від базового до РЗМ-легованих (2 ат. %) АМС та на 1–2 порядки при заміні вихідних сплавів на відпалені.

- запропоновано метод миттєвого фіксування ЕРС в гальванічному елементі в низько концентрованих розчинах з однойменним катіоном до основного компоненту сплаву. Вперше встановлено термодинамічні характеристики поверхневої нанокристалізації та відсоткову частку нанокристалів.

Практичне значення одержаних результатів.

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

- запропоновано спосіб виявлення нанокристалізації у АМС, який базується на реєстрації миттєвої зміни електрорушійної сили між електродами у момент одночасного занурення в розчин солей з однойменними іонами. Показано, що поверхнева нанокристалізація відбувається вже через 15 хв ізотермічного відпалу.

- запропоновано спосіб одержання тернарних сполук кристалічної ромбічної структури типу $\text{Gd}_3\text{Ni}_5\text{Al}_{19}$ з аморфних сплавів Al-Ni-РЗМ, що скорочує час синтезу тернарної сполуки з пресованих у таблетки при $p = 300$ МПа і $t = 430$ °С порошоків Gd AL, Ni (99,99 %) від 300 годин при 600 °С до 1 год з АМС при 365 ± 5 °С

- запропоновано спосіб підвищення мікротвердості шляхом нанокристалізації при температурі до першого етапу кристалізації виділення нанокристалів базового металу. В нанокристалічних системах (<50 нм) велика частка атомів знаходиться на поверхні поділу фаз або безпосередньо наближені до неї. Така ультрадисперсна зеренна структура і розвинута міжфазна поверхня є причиною високої мікротвердості АМС.

- запропоновано використовувати композицію на основі Al-Ni-Y-РЗМ та Fe-Nb-B-РЗМ, де як РЗМ використовується Gd, який сприяє формуванню на поверхні оксидно-гідроксидних шарів, підвищує корозійну тривкість та електрокаталітичну активність. Присутність в матеріалі багатоконпонентних плівок РЗМ сприяє

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

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

Особистий внесок здобувача. Здобувач особисто здійснила пошук і аналіз наукової літератури за темою дисертації. Визначила та обґрунтувала методи наукових досліджень. Автором самостійно здійснено більшість експериментальних досліджень, статистичну обробку отриманих даних. Дисертанту належить основна роль на всіх етапах дослідження, яка полягає у виборі наукового напрямку, постановці завдань, виборі об'єктів та методів дослідження, аналізі літературних даних. Стрічки АМС на основі алюмінію та заліза отримано в Інституті металофізики імені Г. В. Курдюмова НАН України та надано для досліджень д.ф.-м. н. Носенком В.К. X-променеві дифракційні дослідження були проведені на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка спільно з проф. Котуром Б. Я. та асп. Мікою Т. М. Розрахунок параметрів ближнього впорядкування атомів проведено на кафедрі фізики металів спільно з проф. Мудрим С.І. та старшим наук. співробітником Куликом Ю.О. Дослідження АМС методом електронної скануючої мікроскопії проведено спільно з інженером I кат. науково-технічного і навчального центру низько температурних досліджень Серкізом Р. Я., а атомної силової мікроскопії спільно з доцентом кафедри фізики твердого тіла Еліяшевським Ю. І. Дослідження методами високороздільної електронної трансмісійної мікроскопії, електрохімічної імпедансної спектроскопії, магнітних властивостей та електроопору відбувалися у Сілезькому університеті, Катовіце, Польща, спільно з проф. А. Хробак, проф. Гж. Ганечок, проф. М. Каролус, проф. А. Будньок. Інтерпретацію обговорення,

узагальнення результатів та висновків дисертаційної роботи проведено разом з проф. Решетняком О.В. та доц. Ковбуз М.О.

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

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідались і обговорювались на міжнародних та вітчизняних конференціях, а саме: Результати роботи були представлені на міжнародних та вітчизняних конференціях. Серед них Xth Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter (27–30 September 2009, Sulmona-l'Aquila, Italy); XIV Liquid and Amorphous Metals Conference (11–16 July 2010, Rome, Italy); Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів (2010, Львів, Україна); XVIIth International seminar on physics and chemistry of solids ISPCS'11' (12-15 June 2011, Bystre, Poland); «Львівські хімічні читання» (2011, 2021 Львів Україна); XVI Polish – Ukrainian Symposium «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications» (August 28-31, 2018, Lublin, Poland); VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», присвячені 100-річчю Національної академії наук України (4–7 червня 2018, Львів, Україна); 7th International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” NANO–2019 (August 27-30, 2019 Lviv, Ukraine).

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

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету, основні завдання, об'єкт та предмет дослідження, відображено зв'язок теми з науковими програмами і темами, охарактеризовано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, показано особистий внесок здобувача та проілюстровано апробацію результатів роботи.

У першому розділі подано огляд літератури за темою дисертаційної роботи. Описано методи синтезу як об'ємних так і стрічкових АМС. Показано, що швидкість охолодження, форма зразка, а головне елементний склад визначають особливості неупорядкованої структури АМС. Для оцінки неоднорідної структури та для прогнозування кінетики росту наноструктур широко використовують метод Монте-Карло. Показано, що температурний інтервал і кінетика кристалізації АМС залежать від різних чинників, з яких, в першу чергу, є композиційний елементний склад АМС (основний базовий метал, легуючі та аморфізуючі добавки та їх кількісне співвідношення), а також спосіб кристалізації, число центрів кристалізації, енергія активації, дифузія компонентів, різниця вільних енергій аморфної і можливої кристалічних фаз. З аналізу літературних джерел слідує, що для систем Al/Fe-РЗМ-ПМ, які леговані Dy, Gd, Tb, а Ni замінено на Fe або Nb, дослідження кінетики формування нанокристалічної структури в об'ємі аморфної матриці та встановлення залежностей між структурою, елементним складом, морфологією поверхні та підвищенням цінних властивостей аморфно-нанокристалічного стану сплавів досліджено недостатньо.

У розділі 2 описано синтез та методи дослідження АМС. В дисертаційній роботі використані сучасні методи дослідження, а саме: диференціальну скануючу калориметрію при різних швидкостях нагрівання для встановлення температур фазових переходів та розрахунку кінетичних параметрів утворення наноелементів у аморфній металевій матриці; X-променевий метод вивчення структури, на основі якого розраховано параметри перших координаційних сфер, змодельовано ближнє впорядкування атомів, а також розраховано розміри та встановлено тип структур утворених внаслідок температурної модифікації АМС; наноеlementи різної дисперсності та складу охарактеризовані методами високороздільної трансмісійної електронної мікроскопії, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійним мікроаналізом; механічні властивості АМС досліджено вимірюванням мікротвердості за Вікерсом; методи дослідження магнітних властивостей; атомно-силову мікроскопію для вивчення стану поверхні зразків; методи електрохімічної імпедансної спектроскопії, хронопотенціометрії та вольтамперометрії для дослідження корозійної тривкості зразків, їх електрохімічних та електрокаталітичних (щодо реакції виділення водню) властивостей.

Використаний набір експериментальних методів та комплекс програмного забезпечення для опрацювання одержаних результатів створює основи для системного обґрунтування взаємозв'язку особливостей формування наноструктури та фізико-хімічних властивостей нанофазних композитів на основі алюмінію.

Використання декількох взаємодоповнюючих методів досліджень, а також комплексне використання набору сучасних методик, відтворюваність експериментального матеріалу дозволяє зробити висновки про обґрунтованість та достовірність отриманих результатів, що відповідають сучасним уявленням в галузях фізичної хімії, неорганічної хімії та хімічного матеріалознавства.

В розділі 3 розкрито питання кінетики та особливостей формування нанокристалічної структури в аморфній матриці сплавів на основі алюмінію системи Al-РЗМ-ПМ (де РЗМ – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи, а саме Y, Gd, Tb та Dy; ПМ - *d*-елемент: Ni, Fe) та показано взаємозв'язки між структурою, елементним складом у вихідному (аморфному) та відпаленому (аморфно-нанокристалічному) стані.

Показано, що в об'ємі вихідних зразків АМС системи Al-РЗМ-Ni/Fe (РЗМ \equiv Y, Gd та Dy), формується кластерна структура, перша координаційна сфера головно сформована атомами алюмінію, з утворенням зв'язків Al-Al, РЗМ-Al та (Ni, Fe)-Al, яка характеризується високим значенням координаційного числа (~ 12) відповідно великою часткою вільного об'єму та міцними хімічними зв'язками атомів Al з РЗМ. Водночас заміна Y на Dy викликає підвищення впорядкування локального атомного розподілу на що вказує зниження координаційного числа до 9.

Таблиця 1 - Кінетичні параметри нанокристалізації алюмінієвих АМС, розраховані різними методами з ДСК-кривих

Модель	Аугіса-Беннета			Кіссінджера				
	k_0, c^{-1}	$k \cdot 10^2, \text{c}^{-1}$	$E_a, \text{ при } T_{x1}$ кДж/моль	E_a (кДж/моль) за температур				
Кінетичні параметри				T_1	T_{x1}	T_2	T_{x2}	T_{x3}
Al ₈₇ Y ₅ Ni ₈	2,67·10 ¹⁹	2,79	202	125	203	198	261	221
Al ₈₇ Y ₄ Gd ₁ Ni ₈	5,76·10 ²⁶	3,15	152	133	146	188	255	204
Al ₈₇ Gd ₅ Ni ₈	2,02·10 ¹⁸	2,90	181	183	199	177	268	213
Al ₈₇ Gd ₅ Ni ₄ Fe ₄	8,44·10 ²²	2,82	246	225	256	241	333	227
Al ₈₇ Y ₄ Gd ₁ Ni ₄ Fe ₄	9,35·10 ²³	2,79	254	249	241	249	317	233
Al ₈₇ Y ₄ Dy ₁ Ni ₈	8,96·10 ²⁶	3,10	163	116	163	251	267	209
Al ₈₇ Dy ₅ Ni ₈	1,41·10 ²¹	3,16	199	175	194	196	265	207
Al ₈₇ Dy ₅ Fe ₈	5,64·10 ²³	2,30	290	310	296	278	176	207

На основі ДСК-досліджень виявлено, що кристалізація АМС відбувається трьохстадійно. Під час першої та другої стадії кристалізації (в ізотермічних умовах) спостерігається виділення нанокристалів твердого розчину рідкісноземельного елемента в алюмінії Al(R). Додатки Fe у складі АМС зсувають температуру кристалізації в бік вищих температур \sim на 100 К.

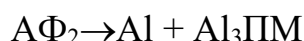
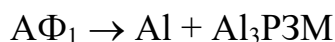
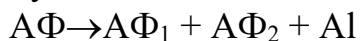
Тобто атоми Fe утруднюють дифузійні процеси в об'ємі аморфної матриці,

на що вказують найвищі значення енергії активації, які розраховані відповідно до теорій кристалізації Кісінджера та Аугіса-Бенета та становлять 233-333 кДж/моль.

Значення коефіцієнта k_0 , який пропорційний кількості зародків кристалізації, вказує на суттєвий вплив сумісної присутності у АМС Y-Gd та Y-Dy на їх кількість. Присутність у складі сплаву заліза чинить однаковий вплив на АМС легованих як Gd так і Dy. Значення коефіцієнта k_0 становить $8,44 \cdot 10^{+22} - 8,96 \cdot 10^{+23} \text{ c}^{-1}$, причому швидкість утворення зародків нанокристалів для цих сплавів є найнижчою, на що вказують значення константи швидкості $2,3-2,82 \text{ c}^{-1}$. Вперше встановлено, що у сплавах легованих Fe домінуючим є дифузійний контроль утворення нанокристалів спречинений дифузиею атомів, яка утруднена присутніми в аморфній матриці атомів Fe. В той же час у решти АМС ріст нанокристалів у матриці відбувається лінійно за рахунок міжфазового контролю. Причому швидкість утворення нанокристалів, яка характеризується показником Авраамі є найнижчою, що для Fe-легованих АМС узгоджується з теоріями Кісінджера та Аугіса-Бенета, а ріст нанокристалів відбувається в одному вимірі, тобто утворюються видовжені структури оточені аморфною матрицею збагаченою Fe Ni та PЗМ. Слід зазначити що розміри нанокристалів у Fe-легованих АМС є найменшими і становлять 4-6 нм, а кількість зародків є найбільшою. Тобто розрахунки за рівнянням Матусіта узгоджуються із параметрами рівняння Кісінджера та Аугіса-Бенета.

Вперше проведено порівняння механізмів та склад продуктів кристалізації АМС, які модифіковано в умовах неізотермічного нагріву або 1-годинного ізотермічного відпалу при температурах завершення трьох етапів кристалізації T_2 , T_3 , T_4 визначених з ДСК-кривих. Показано, що внаслідок нагрівання утворюються нанокристали Al та розшаровується аморфна матриця на дві – різного складу. Опрацювання максимумів дифракційних залежностей апроксимацією Лоренца та порівняння сум радіусів різних атомних пар показує, що АФ₁ збагачена атомами PЗМ, а АФ₂ – атомами ПМ. Методом високо роздільної трансмісійної електронної мікроскопії (HRTEM) підтверджено розшарування аморфної матриці на дві різного складу АФ₁ і АФ₂. На HRTEM-зображеннях простежується різна інтенсивність сірого забарвлення та нечіткі межі нанокристалів.

Так для прикладу, в Dy-легованому АМС при температурах 425-458 К утворюються нанокристали розміром 5-6 нм, а в інтервалі 463-575 К їх розмір залишається сталим і становить 20 нм. Нами запропоновано механізм нанокристалізації в неізотермічних умовах:



Утворюється метастабільна ІМС $\text{Al}_{23}\text{ПМ}_6\text{PЗМ}_4$, яка за вищих температур розкладається за схемою, що підтверджено експериментально:



Загально, $A\Phi \rightarrow Al + Al_3Ni + Al_{19}PM_5PZM_3$.

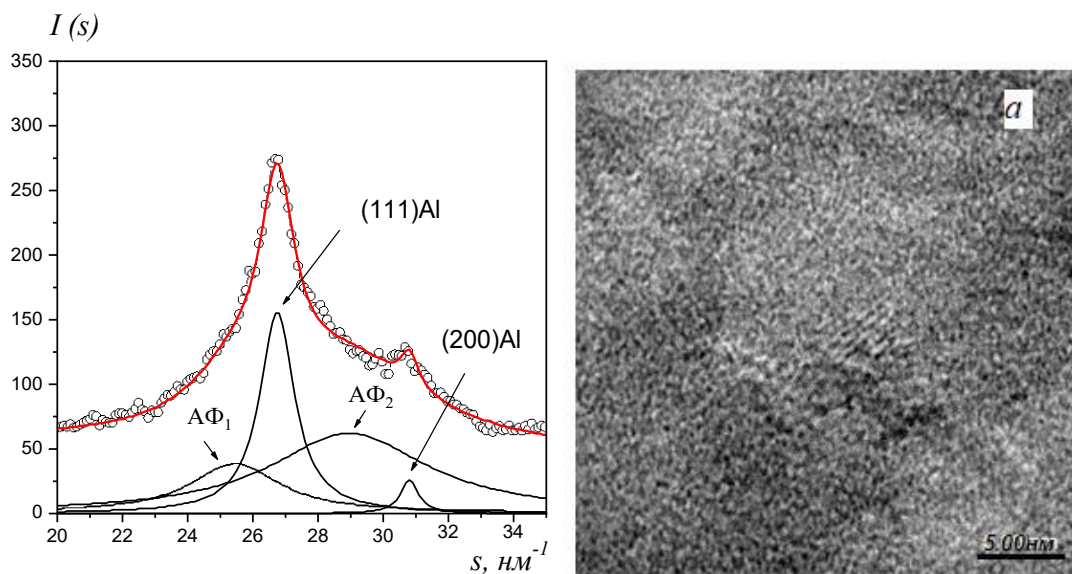


Рисунок 1 - Результати розділення інтегрального профілю кривих інтенсивності АМС $Al_{87}Ni_8Dy_5$ на індивідуальні складові за 423 К

Рисунок 2 - HRTEM-зображення відпалених протягом 1 год за температур $T_{x1} \pm 5$ К (табл. 1) стрічок АМС $Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$

Методом X-променевої дифракції та HRTEM показано, що ізотермічний одноденний відпал при температурах завершення трьох етапів кристалізації приводить до утворення термодинамічно рівноважних сполук Al_3Ni та $Al_{19}PM_5Dy_3$ та нанокристалів $Al(PZM)$ розміром від 10-63 нм.

Вперше показано, що легування залізом приводить до формування чіткої межі поділу нанокристал/аморфна матриця та внаслідок відпалу при T4 відбувається 1D ріст нанокристалів еліпсоподібної форми довжиною ~100 нм, а шириною 15-40 нм. Встановлено, що кристалізація АМС системи Al-Ni-PZM відбувається з утворенням ІМС $PZM_3M_9Al_{19}$, а для Al-Ni/Fe-PZM – $PZMM_4Al_8$.

Внаслідок відпалу відбуваються як об'ємні, так і поверхневі зміни, на що вказує EDX-аналіз поверхні та SEM-зображення. Слід зазначити, що відпал Gd-легованих АМС приводить до утворення поверхневих пористих шарів з гранулярною морфологією. Легування залізом приводить до гальмування дифузії атомів PZM у при поверхневі шари АМС, на що вказує зменшення їх вмісту у 2 рази. Методом миттєвого фіксування ЕРС встановлено, що поверхнева кристалізація відбувається вже через 15 хв відпалу, на що вказує зменшення ентропії у 7-10 разів порівняно з вихідними зразками, а вміст кристалічної поверхневої фази становить 15-43% в залежності від складу АМС.

В розділі 4 показано, вплив температурної модифікації, яка приводить до як об'ємних змін та створення межі поділу фаз нанокристал / аморфна матриця так і поверхневих змін межі АМС / поверхневі шари на фізико-хімічні властивості АМС.

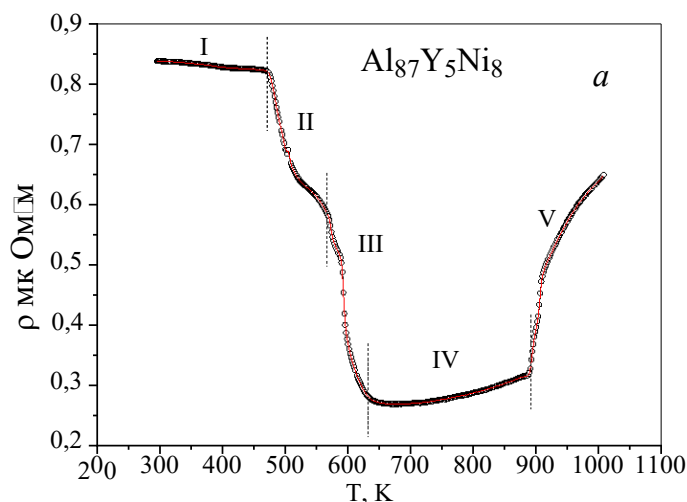


Рисунок 3 - Залежність питомого електроопору АМС від температури (швидкість нагрівання 4,7 К/хв)

різким зростанням електроопору, що пояснюється збільшення розмірів нанокристалів, а відповідно, збільшення кількості точок електричного контакту між окремими кристалами. Значення температурного коефіцієнту опору (ТКО) для всіх зразків АМС в температурному інтервалі від 300 К до температури максимуму першої стадії кристалізації є від'ємними, тобто АМС поведуть себе не як класичні провідники першого роду, а скоріше як напівпровідники за $T \leq 900$ К.

Встановлено, що найвищими значеннями мікротвердості серед вихідних зразків володіють сплави $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$, $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ та $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$. Після одно-годинного відпалу зразків за температур максимуму першої стадії нанокристалізації T_{x1} мікротвердість усіх зразків досягає максимального значення, зростаючи на 50–800 % залежно від складу АМС, що пояснюється утворенням

Таблиця 2 - Значення електроопору ($\rho_{300} \pm 0,02$ мкОм·см) зразків алюмінієвих АМС за $T=300$ К, температурний коефіцієнт опору α ($\pm 0,1 \cdot 10^{-11}$ Ом·К)* та температури фазових переходів T_x (± 1 К)

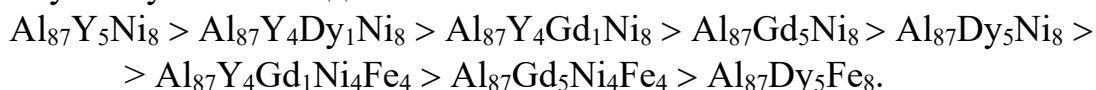
АМС	ρ_{300} , мкОм·см	$\alpha \cdot 10^{11}$, Ом·К	T_{x1} , К	T_{x2} , К	T_{x3} , К	T_{x4} , К	T_{x5} , К
$\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$	0,84	-10,0	485	574	594	—	—
$\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_8$	0,76	-6,6	457	572	585	—	—
$\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$	0,67	-5,7	471	578	597	—	—
$\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$	1,20	-9,4	523	614	641	—	—
$\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Gd}_1\text{Ni}_4\text{Fe}_4$	0,92	-7,5	513	613	635	—	—
$\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Dy}_1\text{Ni}_8$	0,69	-6,4	489	589	609	—	—
$\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$	0,92	-6,4	462	595	610	628	—
$\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$	2,34	-16,1	592	608	647	660	749

Аналіз залежностей $\rho = f(T)$ свідчить, що незалежно від складу АМС можна виділити п'ять характерних температурних інтервалів щодо зміни електроопору зі зростанням температури. Вперше показано, що незалежно від складу АМС величина ρ системи Al-РЗМ-Ni/Fe (РЗМ \equiv Y, Gd та Dy) зростає із збільшенням температури нагрівання за рахунок розпорядкування атомів (I етап), утворення межі поділу кластер / аморфна матриця (II етап), формування ізольованих нанокристалів (III, IV етапи). П'ятий етап характеризується

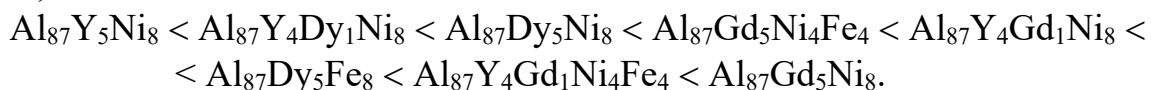
нанокристалів та формуванням пружних меж дислокацій збагачених РЗМ та ПМ. Подальше збільшення температури спричиняє зростання, об'ємної частки нанокристалічної фази (головно вже за рахунок росту зерен) та зменшення об'єму інтерфази, що приводить до зменшення мікротвердості сплаву.

За результатами температурних залежностей намагніченості досліджених зразків Al-АМС встановлено, що всі вони є парамагнітними до 1100 К. Виявлено, що в досліджуваних Al-АМС можливе існування суперпарамагнітних кластерів. Зокрема як суперпарамагнетик поводить себе базовий сплав $Al_{87}Y_5Ni_8$, магнітні властивості якого цілком визначаються магнітними кластерами Ni, розподіленими в аморфній алюмінієвій матриці. Оцінено, що число атомів, які його складають, становить ~ 45 . Заміщення Y на Gd викликає антиферомагнітне впорядкування в межах кластеру внаслідок антипаралельного впорядкування магнітних моментів атомів Ni та Gd в аморфній матриці Al.

Поверхневі зміни АМС впливають на корозійну тривкість в агресивних середовищах. Корозійну тривкість в 0,1 М розчині NaCl досліджено методом вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі у двох діапазонах поляризації АМС-електродів: I діапазон - ± 50 мВ від потенціалу корозії та II діапазон - в межах -1,2 ... +0,1 В. За зменшенням значення потенціалів корозії (діапазон I) АМС розташовано у наступній послідовності:



У випадку густин струму корозії подібна послідовність є фактично оберненою, а саме:



Внаслідок поляризації АМС в діапазоні II за потенціалами та густинами струмів корозії АМС – електроди можна об'єднати в чотири групи:

- a) $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$ - $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$;
- б) $Al_{87}Y_5Ni_8$ - $Al_{87}Gd_5Ni_8$ - $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$;
- в) $Al_{87}Dy_5Ni_8$ - $Al_{87}Dy_5Fe_8$;
- г) $Al_{87}Y_4Dy_1Ni_8$.

Як було попередньо вказано на АМС внаслідок самочинного окиснення поверхні, формується межа розділу АМС/поверхневий шар, яку досліджено методом електрохімічної імпедансної спектроскопії в 0,1 М розчині NaCl. Нами підбрано електричні схеми, якими описується межа поділу фаз похибкою 10^{-2} %.

На поверхні АМС $Al_{87}Y_5Ni_8$, $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$, $Al_{87}Gd_5Ni_8$ формуються оксидно-гідроксидні шари товщиною 27,4; 19,6; 22,1 нм відповідно. При введенні у склад АМС заліза утворюються первинний щільний шар товщиною 47-52 нм та пористий товщиною 255-336 нм.

За рівнянням Мотт-Шотки оцінено напівпровідникові властивості оксидно-гідроксидних шарів. Вихідні АМС системи Al-Ni-РЗМ захищені поверхневими шарами з *p*-провідністю. Додатки Fe, як і відпал зумовлюють зміну провідності поверхневих шарів з *p*- на *n*.

Таблиця 3 - Кількість носіїв заряду та значення потенціалу плоскої зони, розраховані на основі залежностей Мотт-Шотки для вихідних та відпалених АМС

АМС	T відпалу, К	$E_{нз}$, В	Кількість носіїв заряду / см^3
$\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$	–	–1,12	$+3,79 \cdot 10^{18}$
	527		$-4,2 \cdot 10^{19}$
	634		$-5,2 \cdot 10^{18}$
$\text{Al}_{87}\text{Y}_4\text{Dy}_1\text{Ni}_8$	–	–1,11	$+4,3 \cdot 10^{18}$
	511		$-5,0 \cdot 10^{19}$
	611		$+6,0 \cdot 10^{18}$
$\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$	–	–1,12	$+4,2 \cdot 10^{10}$
	467		$-2,7 \cdot 10^{11}$
	612		$-3,4 \cdot 10^{11}$
$\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$	–	+0,55	$+1,61 \cdot 10^8$
	520	+1,09	$+1,3 \cdot 10^{12}$
	614	+1,25	$+4,6 \cdot 10^{12}$
	643	+1,36	$+1,1 \cdot 10^{13}$
$\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_4\text{Fe}_4$	–	+0,79	$-7,4 \cdot 10^9$
	546	+0,13	$-3,7 \cdot 10^{11}$
	643	–1,22	$+3,3 \cdot 10^{12}$
	678	–1,96	$+3,1 \cdot 10^{13}$

Введення ПМ та РЗМ у склад Al-АМС стабілізує їх корозійну тривкість навіть у випадку контакту з 0,5–5,0 М розчинами КОН внаслідок утворення захисних поверхневих шарів, в яких основну роль відіграють нерозчинні у водних розчинах лугів гідроксиди РЗМ. Як свідчать результати ЦВА, за потенціалів $-(0,5-0,7)$ В на Al-АМС у сильнолужних розчинах відбувається інтенсивне виділення водню. При цьому у 0,5–2,0 М розчинах КОН при значеннях потенціалу електрода $-(0,7\div 0,8)$ В реакція електровиділення водню переходить з кінетичної у дифузійно-контрольовану область процесу, що свідчить про електрокаталітичні властивості легованих РЗМ та ПМ аморфних алюмінієвих сплавів. У випадку вихідних зразків максимальною електрохімічною активністю володіє АМС $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$, тоді як найменш каталітично активним є базовий сплав $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$. Аналіз результатів показав, що електрохімічна активність Al-АМС щодо РВВ зумовлена накопиченням на поверхні електрода дрібнодисперсних частинок металевого Ni в результаті електрохімічного окиснення-відновлення поверхні АМС. Підтвердженням даного припущення є суттєве зростання катодних струмів на відпалених АМС, для яких, за результатами EDX-аналізу, поверхневий вміст нікелю в 1,5–4 рази більший порівняно з вихідними невідпаленими зразками. Наноструктурування зміцнює як об'єм так і поверхню АМС, на що вказують результати SEM та EDX аналізу, а термін використання їх в РВВ зростає.

Таблиця 4 - Елементний склад (ат. %) поверхні після одногодинного процесу виділення водню з 1,0 М розчину КОН на вихідних та відпалених протягом 15 хв ($T = 473 \text{ K}$) АМС-електродах

АМС	Відпал, хв	Елементи						
		Al	Ni	Y	Dy	Gd	O*	K**
$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$	–	4,04	12,83	7,26	–	–	73,46	2,41
	15	38,98	24,12	10,89	–	–	22,13	3,88
$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$	–	3,22	4,82	0,55	–	6,84	79,8	4,77
	15	62,36	20,97	0,81	–	15,48	14,7	1,17
$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$	–	4,40	10,0	3,32	6,03	–	74,94	1,31
	15	39,66	15,24	17,33	2,00	–	31,45	1,22

Примітки: *Наявність кисню на поверхні зумовлена утворенням поверхневих оксидів та гідроксидів. **Наявність калію пояснена залишками електроліту КОН на поверхні електрода перед фіксуванням енергодисперсійних спектрів.

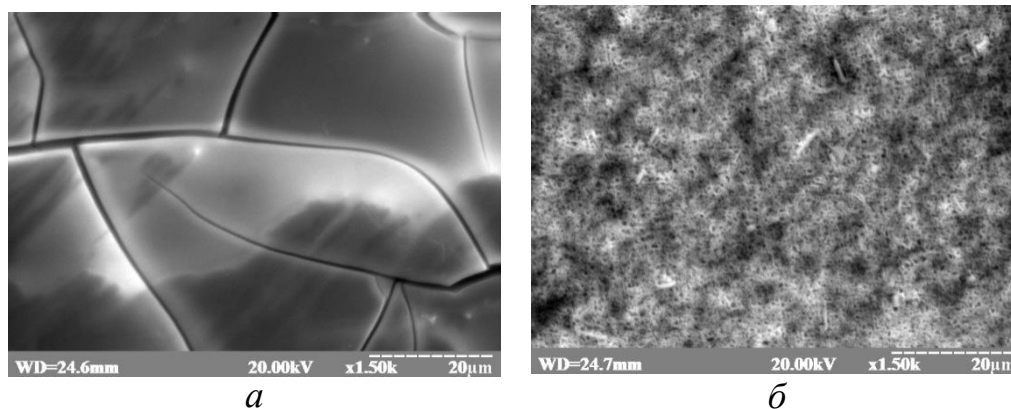


Рисунок 4 – СЕМ-зображення поверхні вихідних (а) та відпалених протягом 15 хв за $T = 473 \text{ K}$ (б) АМС-електродів $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$ після їх поляризації при $E = -0,9 \text{ В}$ протягом 1 години

В розділі 5 наведено результати досліджень, вихідних АМС системи $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{PЗМ}_2$, де РЗМ – метали ітрієвої підгрупи (Y, Gd, Tb та Dy), які володіють «замороженою» кластероподібною структурою. У формуванні кластерів беруть участь переважно неіонізовані атоми, а саме гомоатомні пари $\text{Fe}\square\text{Fe}$ та змішані Fe -РЗМ. Винятком є також велика кількість атомних пар $\text{Nb}\square\text{Nb}$, які утворюють дифузійні шари на межі кластер | аморфна матриця.

З'ясовано, що в результаті відпалу АМС системи $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{PЗМ}_2$ кристалізуються двостадійно. На першій стадії виділяються нанокристали твердого розчину $\alpha\text{-Fe}(\text{В})$, тоді як за $T \geq 1025 \text{ K}$ поряд з утворенням фази твердого розчину зафіксовано виділення кристалітів трьох боридів заліза, саме $\text{Fe}_2\text{В}$, $\text{Fe}_3\text{В}$ та $\text{Fe}_{23}\text{В}_6$.

Таблиця 5 – Ідентифіковані кристалічні фази та середній діаметр кристалітів, визначені за результатами дифрактометричних досліджень АМС, нагрітих до характеристичної температури T_2 з швидкістю 10 К/хв

Сплав	T_2 , К	Фаза	$d \pm 1$, нм
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_4\text{B}_{14}$	722	$\alpha\text{-Fe}(\text{Nb}, \text{B})$	11
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$	815	$\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_{23}\text{B}_6$	19
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$	810	$\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_{23}\text{B}_6$	15
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$	811	$\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_{23}\text{B}_6$	17
$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$	814	$\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_{23}\text{B}_6$	15

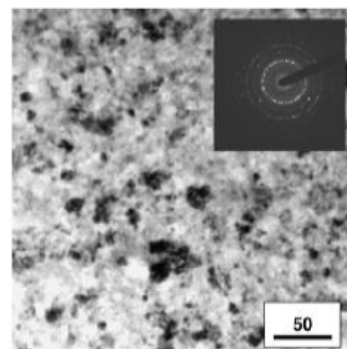


Рисунок 5 - HRTEM зображення АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ після нагрівання до 850 К зі швидкістю 10 К/хв

Процес кристалізації є дифузійно-контрольованим, при цьому ніобієві дифузійні шари в об'ємі сплаву запобігають росту та об'єднанню наночастинок. Легування базового сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ 2 ат % РЗМ помітно підвищує характеристичні температури кристалізації (тобто збільшує стабільність АМС до термообробки) і, відповідно, енергію активації процесу. Причиною такого ефекту є утруднення дифузії атомів Fe в аморфній матриці за наявності більших за розмірами атомів РЗМ. Водночас легування сприяє збільшенню кількості центрів кристалізації як в аморфній матриці, так і на поверхні АМС, що призводить до зменшення розмірів нанокристалів, які виділяються з аморфної матриці під час першої стадії кристалізації.

Термічний відпал аморфних сплавів за температур, які відповідають максимуму температури першої стадії кристалізації (виділення нанокристалів) суттєво змінює стан поверхні зразків АМС системи $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{РЗМ}_2$. Зокрема одногодний відпал як у повітрі, так і у вакуумі призводить до агломерації вихідних поверхневих нанотворень. При цьому зміни щодо кількості та розміру зерен на поверхні АМС під час відпалу в атмосфері повітря головно пов'язані з доокисненням поверхні зразків, результатом чого є потовщення та ущільнення захисного оксидного шару, зменшення висот максимумів та заокруглення їх вершин. Водночас наслідком відпалу у вакуумі є зміни структури поверхневих утворень в результаті кристалізації, тож тут результати є не такі однозначні. Якщо у випадку базового АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ та його Tb-легованого аналога кристалізація відбувається в основному в межах нано зерен попередньо сформованих на поверхні сплавів під час їх отримання, то для інших РЗМ-легованих зразків має місце коалесценція – злиття вихідних зерен у більші за розмірами утворення вже з кристалічною структурою.

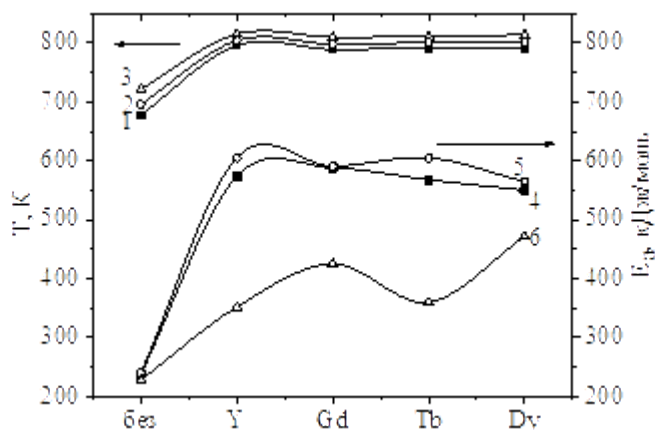


Рисунок 6 - Значення температур T_1 (1), T_{x1} (2) і T_2 (3) першої кристалізації АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{P}_3\text{M}_2$ за швидкості нагріву 10 К/хв та енергія активації E_a , розрахована методом Аугіса - Беннета для T_1 (4), T_{x1} (5), T_2 (6)

Таблиця 6 - Частотний фактор (k_0) та константа швидкості процесу нанокристалізації (k) за характеристичних температур T_1 , T_{1x} та T_2 для першої та другої стадій нанокристалізації

Склад АМС	k_0, c^{-1}			$k \cdot 10^2, \text{c}^{-1}$		
	T_1	T_{x1}	T_2	T_1	T_{x1}	T_2
І стадія кристалізації						
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$	$6,42 \cdot 10^{16}$	$1,06 \cdot 10^{16}$	$4,74 \cdot 10^{14}$	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
ІІ 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

Окремо слід відмітити, що зовнішня поверхня сплавів менш стабілізована і помітніше змінюється внаслідок відпалу порівняно з контактною. Зокрема, згідно з результатами АСМ-досліджень середня висота піків контактної сторони зростає у 1,5–2 рази, тоді як для зовнішньої – у 6–8 разів залежно від умов термообробки та складу АМС, що свідчить про вищу ступінь модифікації саме цієї сторони сплаву в результаті відпалу.

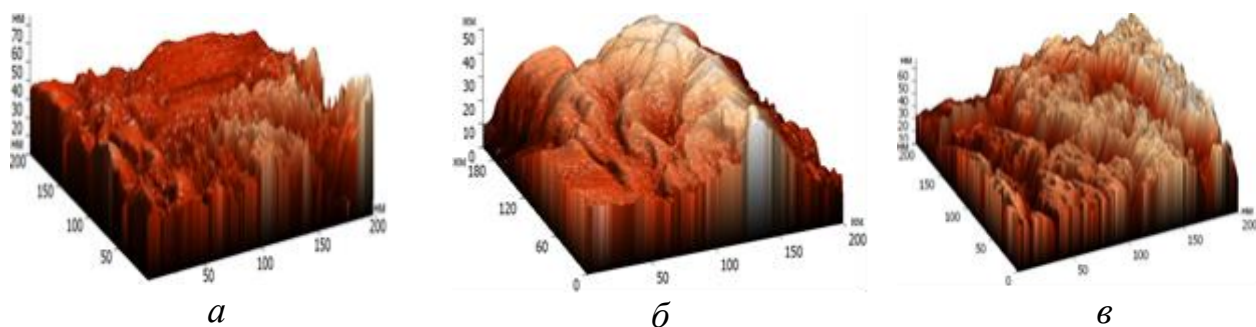


Рисунок 7 - 3D-зображення рельєфу контактної поверхні АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Gd}_2$, отримані методом АСМ: а – вихідний; б і в – відпалений в атмосфері повітря та у вакуумі, відповідно. Тривалість відпалу 1 год; температура відпалу 798 К.

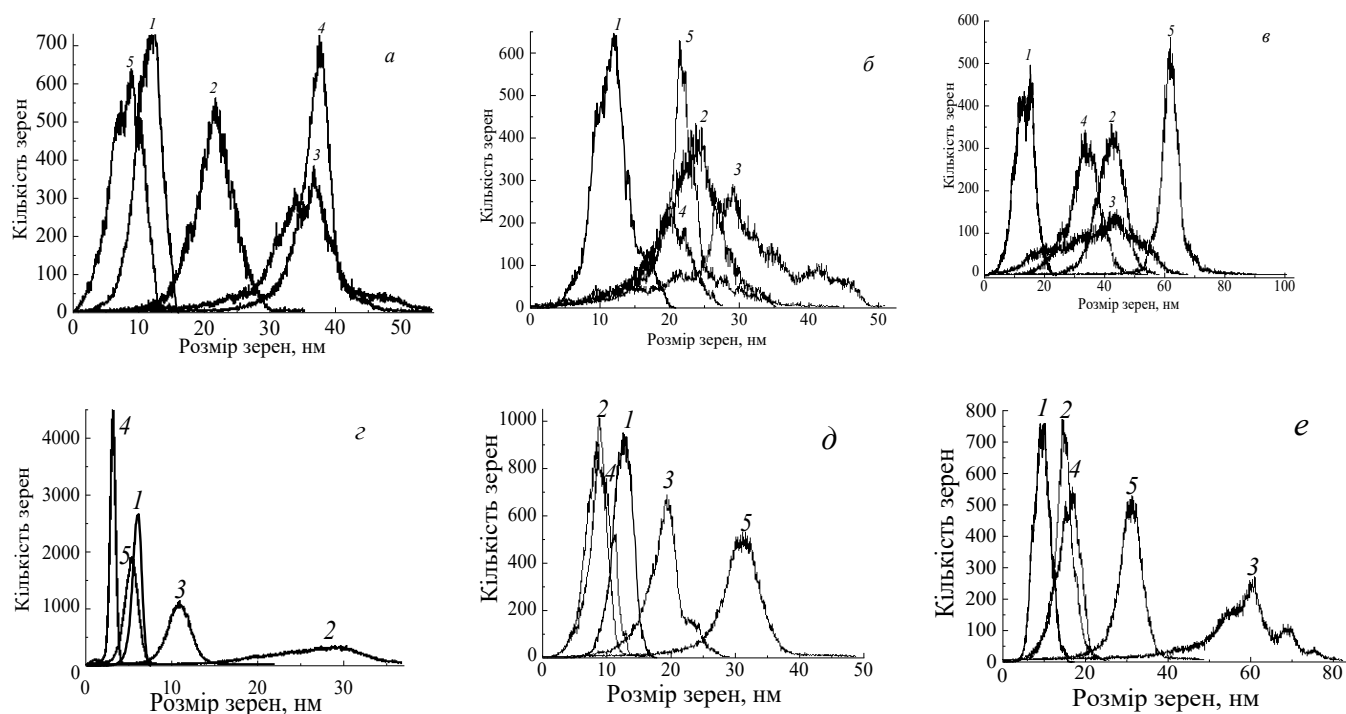


Рисунок 8 - Розподіл зерен за розмірами на контактній (а-в) та зовнішній (г-д) поверхні вихідних (а, г) та відпалених протягом 1 год за температур першого максимуму кристалізації (б, д – у повітрі; в, з – у вакуумі) зразків АМС площею $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$; 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Gd}_2$; 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Tb}_2$; 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Dy}_2$

EDX-аналіз результатів показує, що обидві поверхні вихідних зразків, збагачені залізом та ніобієм порівняно з формульним складом. Також спостерігається надлишок Y/Tb (у 1,5 рази), а Y/Gd/Dy (у 2–2,5 рази) для контактної та зовнішньої сторін, відповідно, тоді як вміст Y/Dy для контактного боку і Tb для зовнішнього є дещо меншим (на $\sim 0,5$ ат. %) порівняно зі складом шихти. Виявлено, що термообробка змінює не тільки морфологію, але й елементний склад

поверхневих (оксидних) шарів АМС на основі заліза. Так після відпалу в атмосфері повітря зразків легованих сплавів на їхній контактній стороні виявлено менше заліза та ніобію, ніж закладено у вихідних зразках, тоді як відпал у вакуумі практично не змінив вміст Fe і у 1,5 рази збільшив вміст Nb. Водночас для зовнішньої сторони різниця між формульними та експериментально визначеними складами після відпалу на повітрі знаходить в межах 1 ат. %, тоді як після відпалу АМС у вакуумі має місце збільшення вмісту бору (у 2,5–10 разів), стабільність відносних кількостей Nb, Gd та Dy, а також зменшення вмісту Y та Tb (у 1,5 та 2 рази, відповідно) порівняно зі складом поверхні вихідних зразків.

Тож представлені дані свідчать, що термічна обробка за температур першої стадії кристалізації АМС призводить до суттєвих змін не тільки структури об'єму зразків, але й морфології і елементного складу їхніх поверхневих шарів. З огляду на це слід очікувати, що термічно модифіковані зразки проявлятимуть суттєво інші фізико-хімічні властивості порівняно з вихідними (невідпаленими) зразками, що й було підтверджено результатами, описаними в розділі 6.

У **Розділі 6** описано особливості досліджень електричних властивостей АМС системи $Fe_{82}Nb_2B_{14}P3M_2$, де P3M – метали ітрієвої підгрупи (Y, Gd, Tb та Dy). Їх було проведено, на відміну від сплавів на основі Al (Розділ 4), окремо для обох поверхонь стрічкових зразків. Виявлено, що величина питомого електричного опору зовнішньої сторони стрічки (як до, так і після відпалу) є суттєво (на один-два порядки) вищою порівняно з контактною поверхнею, що пояснюється їх різною морфологією і, відповідно, різною товщиною захисного оксидного шару, який формується під час зберігання зразків на повітрі. Процеси нанокристалізації (структурні перетворення поверхні) суттєвіше впливають на електроопір контактної сторони АМС, для якої зміни питомого опору в результаті відпалу простежуються для всіх досліджених зразків. Водночас значення ρ для зовнішньої сторони зразків після відпалу у вакуумі базового, а також Gd- та Dy-легованих АМС є, практично, ідентичні.

З огляду на технологічні особливості процесу виробництва металевих аморфних стрічок, суттєва різниця між властивостями контактної та зовнішньої поверхонь простежується також у їх мікротвердості. Зокрема, мікротвердість зовнішньої поверхні вихідних АМС є на ~20–30% більшою. Легування базового сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ рідкісноземельними елементами збільшує мікротвердість обох поверхонь стрічки (на 10–20 та 30–40 % для контактної та зовнішньої поверхні, відповідно), що зумовлено зміною природи та складу оксидних шарів, утворених на поверхні АМС унаслідок контакту з повітрям. Найбільше значення мікротвердості серед вихідних АМС характерне для Dy-легованого сплаву.

Одногодинний відпал суттєво змінює механічні властивості досліджених АМС. За умови його реалізації в атмосфері повітря значення мікротвердості більш гладкої зовнішньої сторони вирівнюються (~12 ГПа), тоді як для контактної поверхні вони зростають на 10–50 % і коливаються у діапазоні 9,5–15,5 ГПа, що пов'язано, насамперед, з різним ступенем шорсткості різних поверхонь АМС. Під час відпалу на повітрі формуються відносно товсті поверхневі оксидні

шари а значить мікротвердість таких зразків головно визначається властивостями оксидів елементів, яких у зразках є найбільше, а саме заліза та бору. В свою чергу відпал у вакуумі призводить до зменшення різниці між механічними властивостями контактної та зовнішньої поверхонь відповідних сплавів. Внаслідок збільшенню шорсткості зовнішньої поверхні та, навпаки, вирівнювання мікрорельєфу контактної сторони мікротвердість зростає в першому випадку та зменшується в другому.

Магнітні ізотерми РЗМ-легованих (Y, Gd, Tb, Dy) АМС системи Fe–Nb–В за температури 2 К у магнітному полі з величиною індукції до 7 Тл, описують феро/феримагнітну поведінку зразків з насиченням нижче 1 Тл. Досягнута питома намагніченість насичення M_S залежить від природи РЗМ, знаходячись при $T = 2$ К в межах від 135 до 180 А·м²/кг, і різко зростає за $T > 800$ К в результаті утворення нанокристалів заліза. Температури Кюрі (T_C) аморфної фази всіх АМС заходяться в температурному інтервалі 30 К. При цьому магнітні добавки РЗМ сприяють підвищенню температури Кюрі АМС, а саме чим вища температура Кюрі відповідного рідкісноземельного легуючого компонента сплаву, тим вище значення T_C відповідного сплаву (максимально для Gd - на 35 К порівняно з парамагнітним Y).

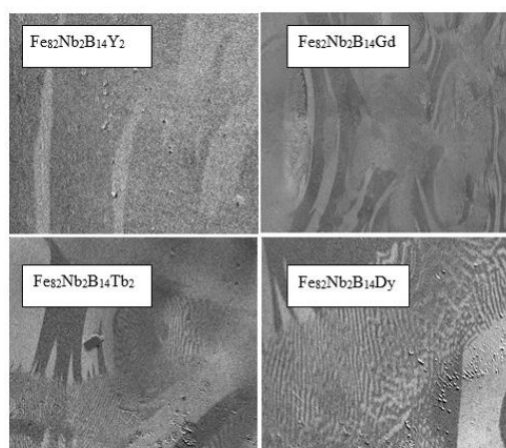


Рисунок 9 - Магнітна домєнна структура вихідних АМС системи Fe₈₂Nb₂B₁₄PЗМ₂ (РЗМ ≡ Y, Gd, Tb, Dy), отримана мікроскопією Керра (стрілкою показано напрям осі стрічки та силових ліній прикладеного поля)

Таблиця. 7 - Магнітні властивості вихідних АМС системи Fe₈₂Nb₂B₁₄РЗМ₂ при T = 2 К

АМС	T _C , К	M _S , А·м ² /кг	μ _m , μ _B	μ _{Fe} , μ _B	μ	λ, ppm	δ, %
1	445	180	2,00	2,00	530	6,0	5,5
2	470	161	1,79	2,04	750	5,1	4,9
3	455	149	1,66	1,96	110	7,2	52,3
4	460	135	1,51	1,77	160	7,0	62,7

$$\delta = \frac{M_{FC} - M_{ZFC}}{M_{ZFC}}, \%, \text{ характеризує}$$

ступінь магнітної необоротності (MI), ZFC – охолодження в нульовому магнітному полі;

FC – охолодження у магнітному полі

Вперше показано, що досліджені АМС можуть бути розділені на дві групи залежно від величини спостережуваного магнітнеоборотного ефекту (MI-ефект). Для сплавів першої групи (Y- та Gd-леговані АМС) характерні відносно низькі значення ступеня магнітної необоротності (MI) – близько 5 % за низьких

температур, тоді як у випадку другої групи (сплави леговані Dy та Tb) – більш ніж 50 % (при 2 К).

Показано, що така різниця щодо величин МІ-ефекту пов'язана з формуванням специфічної магнітної доменної структури, а саме т. зв. структури “відбитків пальців”. яка викликає ефект блокування на атомному рівні саме для Tb- та Dy-легованих зразків. Також виявлено, що початкова магнітна сприйнятливість μ також суттєво відрізняється для цих двох груп сплавів. Якщо сплавам $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Y}_2$ та $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Gd}_2$ характерне високе значення μ (530 та 750, відповідно), то у АМС другої групи добавки РЗМ викликають локальну магнітну анізотропію, яка відповідає за зниження магнітної сприйнятливості майже у п'ять разів.

Результати циклічної вольтамперометрії показують, що під час поляризації АМС-електродів у 0,05 М водному розчині NaCl відбуваються зміни природи поверхні АМС-електродів. В результаті потовщення поверхневої захисної оксидної плівки (під час анодної поляризації) потенціал корозії зсувається у бік додатніших значень для усіх вихідних АМС.

З'ясовано, що легування базового АМС Fe–Nb–В рідкісноземельними металами сприяє утворенню захисних шарів на поверхні АМС і, відповідно, підвищенню корозійної тривкості, головню за рахунок входження до їх складу оксо-гідроксидів саме РЗМ. При цьому опір перенесенню заряду через межу поділу фаз АМС-електрод | 0,05 М розчин NaCl залежно від використаних легуючих компонентів АМС зростає в послідовності Dy < Y < Tb < Gd.

Відпал в атмосфері повітря зсуває потенціалу корозії Y-, Gd- та Dy-легованих сплавів у бік від'ємніших потенціалів, проте зменшує густину струмів корозії в результаті утворення на поверхні товстішого захисного оксидного шару. Водночас щодо корозійної тривкості базового АМС, то для нього характерні протилежні тенденції. Відпал у вакуумі, тобто нанокристалізація, однозначно призводить до помітного збільшення тривкості легованих сплавів до корозії порівняно з вихідними та відпаленими у повітрі зразками. При цьому найменш корозійнотривким залишається базовий сплав, нелегований РЗМ.

Температурну залежність корозійної стійкості системи $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{РЗМ}_2$ (РЗМ \equiv Y, Gd, Tb, Dy) досліджено у 1 М водному розчині КОН. Встановлено, що саме $T \sim 290$ К можна вважати граничною щодо корозійної стійкості РЗМ-легованих АМС, а їх самих за підвищенням цієї характеристики можна розташувати в ряд:



Потенціали корозії та пасивації всіх досліджуваних АМС-електродів в 1 М водному розчині КОН лежать в околі $-1,0$ В та в інтервалі $-(0,7 \div 0,6)$ В, відповідно, перехід у пасивний стан простежується за досягнення потенціалу близько $-(0,3 \div 0,2)$ В, а депасивація – за $E > 0,55$ В. Тривалість сканування потенціалу практично не впливає на величини цих характеристичних потенціалів, проте дещо зменшує густину струмів виділення водню та кисню для окремих електродів, що пов'язано із зміною морфології та товщини захисного поверхневого шару. Підвищення тем-

ператури корозійного середовищ від 288 до 293 і далі – до 298 К пришвидшує усі електрохімічні процеси, що проявляється у вертикальному «зсуві» (максимальне – для Gd-легованого АМС) поляризаційних кривих та зміщенні лише потенціалів корозії на 0,1–0,3 В в катодну область.

Відпал в атмосфері повітря загалом зменшує схильність АМС до корозії в 1 М водному розчині КОН) порівняно зі сплавами у вихідному стані. При цьому базовий сплав характеризується найменшою корозійною тривкістю незалежно від температури, тоді як найбільш корозійнотривкими є Tb-, Dy- та Gd-леговані АМС за температур 288, 293 та 298 К, відповідно. Унаслідок сканування потенціалу відпалені АМС-електроди набувають вищої корозійної тривкості, свідченням чого є незначний зсув потенціал корозії в анодний бік.

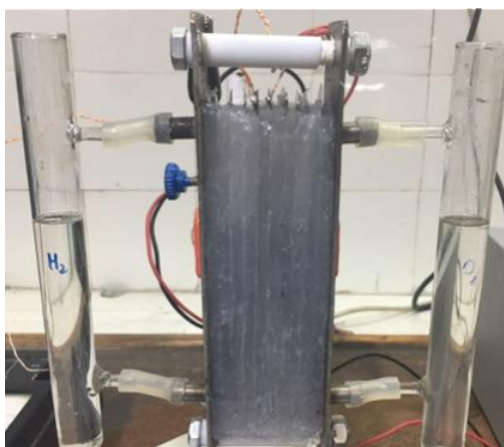


Рисунок 10 – Макет електролізера для добування водню з 1,0 М розчині КОН з використанням АМС як електродних матеріалів

Таблиця 8 – Питомий об'єм виділеного протягом 1 год водню під час електролізу 1,0 М водного розчину КОН на вихідних та відпалених в атмосфері повітря АМС системи $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{PЗМ}_2$ в потенціостатичних умовах ($E = -1,1 \text{ В}$)

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

Водночас, незалежно від природи агресивного середовища (водні розчини NaCl або КОН) в ході циклювання АМС-електродів простежуються осциляції струмів корозії. Такий характер залежностей пов'язаний з процесами ущільнення/розпушення поверхневого захисного шару в результаті виділення кисню/ водню (при $E > 0,7 \text{ В}$ та $E < (-1,1)$, відповідно), а також оборотних редокс-перетворень сполук заліза (особливо після відпалу зразків на повітрі). Водночас спостережувані виключення щодо цих закономірностей можна пояснити впливом природи легуючих РЗМ насамперед на щільність оксогідридних захисних шарів та зростанням швидкості електрохімічних процесів.

Аналіз коефіцієнтів рівняння Тафеля для вихідних та відпалених в атмосфері повітря АМС-електродах системи $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{PЗМ}_2$ (РЗМ $\equiv \text{Y, Gd, Tb}$ та Dy) показав, що останні володіють кращою каталітичною активністю щодо РВВ з 1,0 М розчинів КОН.

Результати їх апробації в макеті електролізера для добування водню ($E = -1,1$ В) показали збільшення виходу водню у 1,5–5 разів при переході від базового до РЗМ-легованих (2 ат. %) АМС та, відповідно, на 1–2 порядки при заміні вихідних сплавів на відпалені. З'ясовано, що найперспективнішим електродним матеріалом для електрохімічного виділення водню з лужних розчинів є відпалений на повітрі АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Gd}_2$, а оптимальною температурою розчину електроліту можна вважати 293 К.

ВИСНОВКИ

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

1. Вихідні зразки АМС систем Al–РЗМ–Ni/Fe (РЗМ \equiv Y, Gd та Dy) та Fe–Nb–В–РЗМ (РЗМ \equiv Y, Gd, Tb та Dy) володіють кластерною структурою, в формуванні якої беруть участь, переважно, атоми основних елементів, утворюючи гомоатомні пари Al–Al та Fe–Fe, а також атоми РЗМ та Ni/Fe (у випадку Al–АМС). Аналіз міжатомних відстаней свідчить про донор-акцепторну електронну взаємодію у парах Al–ПМ, а у парах Al–РЗМ простежується типовий металічний зв'язок. У випадку АМС на основі заліза можна стверджувати лише взаємодію РЗМ–В. Водночас зменшення відстані Fe–В, порівняно з сумою атомних радіусів елементів, зафіксовано лише у АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Dy}_2$, що може бути пов'язано з особливостями структури кластерів в присутності саме диспрозію.

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

3. Нанокристалізація сплавів системи Fe–Nb–В–РЗМ відбувається суттєво повільніше порівняно з Al–АМС, на що вказують отримані менші у 2–3 рази значення констант швидкості процесу, а також вищі значення температур кристалізації (на ~ 500 К) та енергій активації (на 100–300 кДж/моль). При цьому помітний вплив на термічну стабільність досліджених АМС-систем має їхній елементний склад. Показано, що заміна 2 ат. % заліза на РЗМ у базовому сплаві $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$ однозначно призводить до зростання термостабільності зразків, свідченням чого є зростання енергії активації легованих сплавів у 2–2,5 рази порівняно з базовим АМС. У випадку системи Al–РЗМ–Ni/Fe подібний результат простежується при легуванні АМС залізом (діапазон нанокристалізації зміщується

майже на 100 К до вищих температур), тоді як заміна Y на Dy/Gd понижує температуру нанокристалізації (на $\approx 20\text{--}30$ К).

4. Встановлено, що первинна кристалізація (нанокристалізація) відбувається за механізмом гетерогенного зародження. Початкові атомні кластери виконують роль зародків нанокристалів, які виділяються з аморфної фази в результаті відпалу. Розмір нанокристалів, які формуються під час першої стадії нанокристалізації обернено пропорційний кількості подібних зародків. За результатами розрахунків, відповідно до теорії Аугіса-Беннетта, кількість подібних зародків у досліджених Fe-АМС приблизно на 10 порядків більша порівняно з системою Al-PЗМ-Ni/Fe. Як наслідок, після одногодинного відпалу середній розмір сформованих нанокристалів заліза становить 10–15 нм проти 15–20 нм алюмінію.

5. Існування у вихідних Al-АМС трьох основних типів атомних пар у першій координаційній сфері, а саме Al-Al, Al-PЗМ та Al-Ni, утворення нанокристалів Al призводить до розшарування аморфної матриці на дві фази, збагачені PЗМ чи Ni, відповідно. Подібного не спостерігається у випадку Fe-АМС, причиною чого є наявність великої кількості атомних пар Nb-Nb, які концентруючись на міжкластерних межах, утворюють під час відпалу дифузійних шари. Аналіз кінетики ізотермічної кристалізації показав, що ріст нанокристалів має дифузійно-контрольований характер. Ніобієві шари обмежують ріст наночастинок, запобігаючи їхньому об'єднанню.

6. Магнітні ізотерми PЗМ-легованих (Y, Gd, Tb, Dy) АМС системи Fe-Nb-B за температури 2 К у магнітному полі з величиною індукції до 7 Тл, описують феро/феримагнітну поведінку зразків з насиченням нижче 1 Тл. Досягнута питома намагніченість насичення M_S залежить від природи PЗМ, знаходячись при $T = 2$ К в межах від 135 до 180 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, і різко зростає за $T > 800$ К в результаті утворення нанокристалів заліза. З'ясовано, що досліджені АМС можуть бути розділені на дві групи залежно від величини магнітнеоборотного ефекту (MI-ефект). Для сплавів першої групи (Y- та Gd-леговані АМС) характерні відносно низькі значення ступеня магнітної необоротності – близько 5 % за низьких температур, тоді як у випадку другої групи (сплави легovanі Dy та Tb) – більш ніж 50 % (при 2 К). Показано, що така різниця величин MI-ефекту пов'язана з формуванням специфічної магнітної доменної структури, а саме т. зв. структури «відбитків пальців», яка викликає ефект блокування на атомному рівні саме для Tb- та Dy-легованих зразків.

7. Внаслідок технологічних особливостей отримання стрічкових АМС, морфологія, елементний склад та, як результат, фізико-хімічні властивості контактної й зовнішньої поверхонь зразків суттєво відрізняються. Термообробка у вакуумі за температур нанокристалізації призводить до зміни структури поверхневих утворень, які, залежно від елементного складу зразка, можуть відбуватися в межах попередньо сформованих нанозерен, так і призводити до їх злиття у більші за розмірами утворення з кристалічною структурою. Загалом відпал у вакуумі призводить до збільшення шорсткості зовнішньої поверхні та,

навпаки, вирівнювання мікрорельєфу контактної. Водночас відпал в атмосфері повітря, головню, пов'язаний з доокисненням поверхні зразків, результатом чого є потовщення та ущільнення захисного оксидного шару. Незалежно від умов відпалу нівелюється різниця фізико-хімічних властивостей контактної та зовнішньої поверхонь стрічки. При цьому термообробка зразків, яка супроводжується процесами нанокристалізації, головню впливає на механічні та електрокаталітичні властивості АМС за умови її реалізації у вакуумі, тоді як відпал на повітрі суттєво змінює насамперед електричні та корозійні характеристики.

9. Відпал у вакуумі (чи інертній атмосфері) за температур нанокристалізації T_1 та T_2 , зумовлює зниження поверхневих напружень і гомогенізацію первинних захисних шарів, що призводить до зростання корозійної тривкості зразків. Проте підвищення тривалості кристалізації або ж її температури зсуває потенціали корозії в катодну область та зростають густини струмів корозії. При досягненні температур T_3 та T_4 формується поверхнева гранульована і, навіть, пориста структура оксидних шарів, що є причиною активного піттингоутворення. Окрім того, в останньому випадку при контакті з агресивним середовищем зростає кількість короткозамкнених ланцюгів, у яких функцію одного з електродів виконують сформовані на поверхні кристали ІМС. Однак, відпал в атмосфері повітря загалом зменшує схильність АМС до корозії в результаті збільшення товщини та ущільнення поверхневого захисного шару.

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

11. З'ясовано, що ефективність антикорозійного захисту визначають оксо-гідроксиди насамперед РЗМ, які беруть участь у формуванні захисних поверхневих шарів разом з сполуками алюмінію чи заліза. Тож легування рідкісноземельними елементами базового сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ та заміна (в т.ч. й часткова) у $Al_{87}Ni_8Y_5$ ітрію на Dy/Gd, Ni на Fe призводить до збільшення їх корозійної тривкості за рахунок ущільнення та зменшення питомої поверхні оксо-гідроксидних шарів.

12. АМС-електроди систем Al-PЗМ-Ni/Fe та Fe-Nb-B-PЗМ володіють електрокаталітичними властивостями щодо РВВ з водних лужних розчинів при цьому ефективність процесу суттєво зростає використовуючи відпалені зразки. Електрокаталітична активність АМС зумовлена збільшенням поверхневої концентрації Ni (для Al-АМС) та РЗМ (для Fe-АМС) в результаті електрохімічного окиснення-відновлення їхньої поверхні та, відповідно, відпалу. З'ясовано, що найперспективнішими електродними матеріалами для електрохімічного виділення

водню з лужних розчинів є відпалені при T_1 зразки АМС $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$ та $Fe_{84}Nb_2B_{14}Gd_2$. Показано, що в ході виділення водню відбувається аморфізація поверхневого шару нанокристалічних АМС-електродів, який визначає їхні електрокаталітичні властивості.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Монографія:

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

Статті:

2. Temperatures changes of structure in $Al_{87}Ni_8Y_5$ amorphous alloy / Mudry S., **Bednarska L.**, Kulyk Yu, Kovbuz M, Herstyk O. // Archives of Materials Science. – 2004. – Vol. 25, No. 4. – P. 373–379. *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження на X-променевому дифрактометрі, аналіз всіх одержаних результатів разом із співавторами та написання статті).*

3. Mudry, S.I., Atomic arrangement in a $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ amorphous alloy at different temperatures / Mudry, S.I., Kotur, B.Ya., **Bednarska, L.M.**, Kulyk, Yu.O. // J. Alloy. Compund. – 2004. – Vol. 383(1-2). P. 334–337. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до першого квартилю (**Q1**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом X-променевої дифрактометрії, аналіз всіх одержаних результатів разом із співавторами та написання статті).*

4. Evaluation of the Volume Fraction of the Crystalline Phase in Amorphous Alloys / Mudryi S. I., Korolyshyn A. V., Kotur B. Y., **Bednars'ka L. M.**, Hertsyk O. M., Kovbuz M. O. // Mat. Sci. - 2005. – Vol. 41, Is. 3. - P. 427–431. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю (**Q3**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, комп'ютерні розрахунки, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті.)*

5. Nanocrystallization and structure of $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ amorphous alloy / **L. Bednarska**, S. Mudry, M. Kovbuz, B. Kotur, O. Hertsyk, G. Haneczok, M. Karolus // J. Non-Cryst. Sol. – 2008. – Vol. 354, Is. 35–39. – P. 4359–4362. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до першого квартилю (**Q1**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом X-променевої дифрактометрії, методом миттєвого фіксування EPC, аналіз всіх одержаних результатів разом із співавторами та написання статті).*

6. Influence of Gd and Fe on crystallization of $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ amorphous alloy / T. Mika, M. Karolus, G. Haneczok, **L. Bednarska**, E. Łagiewka, B. Kotur // J. Non-Cryst. Sol. - 2008. –Vol. 354, Is. 27. - P. 3099–3106. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до першого квартилю (**Q1**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом X-променевої дифрактометрії, методом диференціальної скануючої калориметрії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

7. L. Bednarska, Influence of Gd, Dy and Fe doping on electrochemical properties of $\text{Al}_{87}\text{Y}_5\text{Ni}_8$ amorphous metallic alloy / **L. Bednarska**, J. Kubisztal, A. Budniok, M. Kovbuz, O. Hertsyk, B. Kotur // J. Phys.: Conf. Ser. – 2011. – Vol. 289. – 012019. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до четвертого квартилю (**Q4**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження корозійних властивостей, розрахунок параметрів корозії участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

8. Influence of iron additives on the corrosion resistance of $\text{Al}_{87}\text{Gd}_5\text{Ni}_8$ amorphous metal alloy / **L. Boichyshyn**, Yu. Kubishtal', A. Budn'ok and M. Kovbuz / Mat. Sci. – 2011. –Vol. 46, No. 5. – P. 599–606. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю (**Q3**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження корозійних властивостей, розрахунок параметрів корозії участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

9. Influence of rare earth elements on crystallization of $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$ (RE = Y, Gd, Tb, and Dy) amorphous alloys // A. Chrobak, V. Nosenko, G. Haneczok, **L. Boichyshyn**, M. Karolus, B. Kotur // J. Non-Cryst. Sol. – 2011. –Vol. 357, Is. 1. – P. 4–9. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до першого квартилю (**Q1**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом X-променевої дифрактометрії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

10. 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. Vajorek, O. Zivotsky, A. Hendrych // Mater. Chem. Phys. - 2011. Vol. 130, Is. 1–2. - P. 603–608. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до першого квартилю (**Q1**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом X-променевої дифрактометрії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

11. Properties of amorphous alloys of Al-REM-Ni and Al-REM-Ni-Fe systems with nanocrystalline structure / **Boichyshyn L.M.**, Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Pereverzeva T.H., Kotur B.Ya. / Mat. Sci. - 2013. – Vol. 48, Is. 4. – P. 555–559. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю (**Q3**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження на X-променевому дифрактометрі, мікротвердості та електроопору, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

12. Corrosion-Electrochemical Properties of Fe –Nb –B Amorphous Alloys Doped with Dysprosium or Terbium / **L.M. Boichyshyn**, O.M. Hertsyk, M.O. Kovbuz, B.Ya. Kotur, V.K. Nosenko // *Mat. Sci.* – 2015. – Vol. 50, Is. 5. – P. 653–658. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю (**Q3**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження електрокаталітичних властивостей аморфних сплавів, розрахунок корозійних та кінетичних параметрів, участь в обговоренні одержаних результатів та написання статті).*

13. Electrodes Based on Amorphous Metallic Aluminum Alloys in the Reactions of Hydrogen Release / **L.M. Boichyshyn**, O.M. Hertsyk, M.O. Kovbuz, B.Ya. Kotur, V.K. Nosenko // *Mat. Sci.* – 2016. – Vol. 51, Is. 4. – P. 548–554. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю (**Q3**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження електрокаталітичних властивостей аморфних сплавів, розрахунок корозійних та кінетичних параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

14. **Boichyshyn L.** Surface structure and catalytic activity of amorphous metallic alloys Fe-Nb-B-RE (RE =Y, Gd, Tb, Dy) in alkaline solution / **L. Boichyshyn**, M.-O. Danyliak, B. Kotur // *Adsorption science and technology.* – 2017. – Vol. 35, Is. 7–8. – P. 623–629. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю (**Q3**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження структурних особливостей та каталітичних властивостей аморфних сплавів, розрахунок адсорбційних параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

15. Danyliak M.-O. Hydrogen evolution reaction on the oxidized surfaces of the Fe-based amorphous alloys / M.-O. Danyliak, **L.M. Boichyshyn**, N.L. Paniak // *Acta Phys. Pol. A.* - 2018. - Vol. 113, Is. 4. - P. 1103–1107. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до третього квартилю (**Q3**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом скануючої електронної мікроскопії та вольтперометрії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

16. **L.M. Boichyshyn**, Specific Features of the Transition of Amorphous $Al_{87}REM_5Ni_8(Fe)$ Alloys Into the Crystalline State Under the Influence of Temperature / **L.M. Boichyshyn**, Kh.I. Khrushchuk, M. O. Kovbuz, O. M. Hertsyk, T. H. Hula // *Mat. Sci.* – 2019. – Vol. 55, Is. 1. – P. 17–26. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus, WoS). Видання віднесене до третього квартилю (**Q3**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом X-променевої дифрактометрії, методом диференціальної скануючої калориметрії, розрахунок кінетичних параметрів нанокристалізації, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

17. Danyliak M.-O. Thermal Stability of $Fe_{82}Nb_2B_{14}REM_2$ Amorphous Alloys / M.-O. Danyliak, **L.M. Boichyshyn** // *Mat. Sci.* – 2020 – Vol. 55, Is. 6. – P. 921–929. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). Видання віднесене до

третього квартилю (**Q3**). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом диференціальної скануючої калориметрії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

18. S.I. Mudry, Nanocrystallization of amorphous alloys $Al_{87}Ni_8Dy_5$ induced by head treatment / S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk, **L.M. Boichyshyn** // Mater. Today: Proc. – 2022. - Vol. 62. – P. 5800-5804. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, розрахунки розмірів нанокристалів за результатами X-променевої дифракції, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

19. Вплив відпалювання на структурні зміни аморфного сплаву на основі алюмінію / Ю. Вербовицький, Т. Міка, **Л. Беднарська**, Б. Котур // Вісник Львів. ун-ту Серія хім. - 2005. - Вип. 46. - С. 105–108. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

20. Вплив ітрію на корозійну стійкість аморфного металевго сплаву $Al-Gd-Ni$ // Герцик О., Ковбуз М., Бойчишин Л., Переверзева Т., Котур Б. // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2011. – Вип. 52. – С. 311–316. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом вольтамперометрії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

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

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

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

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

дифрактометрії, методом диференціальної скануючої калориметрії, вимірювання мікротвердості, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).

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

26. Вплив ітрію та диспрозію на корозійну тривкість аморфних алюмінієвих сплавів / Л. Бойчишин, М. Ковбуз, Б. Котур, М. Осміловська-Крамар// Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2015. – Вип. 56. – Ч. 2. – С. 408–413. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження корозійних властивостей, розрахунок параметрів корозії, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

27. The Kinetic Peculiarities of the Nanocrystallization of Amorphous Alloys $Fe_{84}Nb_2V_{14}$, which are doped by Rare Earth Metals / L. Boichyshyn, M.-O. Danyliak, B. Kotur, T. Mika // Phys. Chem. Solid State. – 2017. – V. 18, № 1. – P. 122–128. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом диференціальної скануючої калориметрії, дослідження мікротвердості, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

28. Магнітні властивості аморфних металевих сплавів Fe-Nb-V-РЗМ / Даниляк О. Бойчишин Л. Ковбуз М. // Праці НТШ Хімічні науки. – 2017. - Т. XLVIII. - С. 138 – 147. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

29. Бойчишин Л. Наноггеометрія поверхні аморфних сплавів композиційного складу $Fe_{82}Nb_2V_{14}REM_2$ / Л. Бойчишин, М.-О. Даниляк, М. Партика // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2017. – Вип. 58. – Ч. 2. – С. 507–514. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом атомно-силової мікроскопії, визначення параметрів поверхні, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

30. Кінетика кристалізації аморфних сплавів Al-Ni-РЗМ / Л.М. Бойчишин, М.О. Ковбуз, О.М. Герцик, Т.Г. Переверзева, Т.М. Міка // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2018. – Т. 16, № 1. – С. 71-82. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методами X-променевої дифрактометрії, диференціальної скануючої калориметрії, розрахунок кінетичних параметрів нанокристалізації, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

31. Марія-Олена Даниляк, **Лідія Бойчишин**, Особливості наногеометрії поверхні аморфних металевих сплавів. Короткий Огляд / Праці НТШ. Хімічні науки. – 2018. - Том LIII. – С. 132-144. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом атомно-силової мікроскопії, визначення параметрів поверхні, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

32. **Бойчишин Л.** Кінетика окисно-відновних реакцій на АМС-електродах $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{RE}_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) у лужному середовищі / Л. Бойчишин, М.-О. Даниляк, В. Андрусик // Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім. - 2018. - Вип. 59, Ч. 2. - С. 491–498. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методами скануючої електронної мікроскопії та вольтамперометрії, розрахунок електрохімічних параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

33. **Бойчишин Л.** Корозійна тривкість аморфних сплавів системи Al-Ni-RE в 0,3% розчині натрій хлориду/ Х. Хрущик, М. Лопачак, Л. Бойчишин // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2019 – Вип.60, Ч. 2. – С. 441–448. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом вольтамперометрії, розрахунок електрохімічних параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

34. М.-О. Даниляк, **Л. Бойчишин**, Дослідження механічної стійкості АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{PЗМ}_2$ ($\text{PЗМ} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) // Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім. 2019. - Вип. 60. – Ч. 2. - С. 428–433. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом Вікенса, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

35. Даниляк М.-О.М. Корозійна тривкість аморфних стопів $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{PЗМ}_2$ ($\text{PЗМ} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) у середовищі NaCl / М.-О.М. Даниляк, **Л.М. Бойчишин** // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2020. – Т. 42, Вип. 7. – С. 977–987. (входить до наукометричних баз, що індексуються Scopus). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом вольтамперометрії, розрахунок електрохімічних параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

36. Електрохімічні властивості аморфних сплавів системи Al-(Gd,Y)-Ni в лужному середовищі / Х. Хрущик, С. Івашко, М. Лопачак, **Л. Бойчишин** // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2020. – Вип. 61, Ч. 2. – С. 453–460. (фахове видання). *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методом вольтамперометрії, розрахунок електрохімічних параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

37. Електрохімічні ефекти аморфного сплаву $\text{Al}_{87,0}\text{Gd}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$, викликані нано-кристалізацією /Лідія Беднарська, Мирослава Ковбуз, Оксана Герцик [та ін.] // Фіз.-хім. мех. мат. – 2010. – Спец. вип. № 8. – С. 163–167. *(Особистий внесок здобувача: Підготовка зразків, дослідження методами вольтамперометрії та ЕІС, розрахунок електрохімічних параметрів, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті).*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

38. Bednarska L. Influence of Iron Additives on Semiconduction Properties of Al-based Amorphous Metallic Alloys / **Bednarska L.**, Kovbuz M., Budniok A. [et al.] // Xth Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter: Book of Abstracts. September 27–30, Sulmona-l'Aquila, Italy. - 2009. - P.139.
39. Mika T. Influence of Dy and Fe doping on crystallization and short-range ordering of Al₈₇Y₅Ni₈ amorphous alloy / T. Mika, M. Karolus, G. Haneczok, L. Bednarska (Boichyshyn), S. Mudry, V. Nosenko, B. Kotur // XIV Liquid and Amorphous Metals Conference: 11–16 July 2010, Rome, Italy. – P. 149.
40. Dependence of corrosion properties of the amorphous metallic systems Al-rem-TM from the heat treatment temperature / **L. Boichyshyn**, J. Kubisztal, T. Mika, M. Kovbuz, [et al.] // XVIIth International seminar on physics and chemistry of solids ISPCS'11' Seminar Program& Book of Abstracts: 12-15 June 2011, Bystre, Poland. - P. 93.
41. Електричні властивості аморфних металевих сплавів на основі Al₈₇Y₅Ni₈, легованих Gd (Dy) та/або Fe при термічній обробці / Тарас Міка, **Лідія Бойчишин**, Богдан Котур, Гжегож Ханечок // Збірник наукових праць: Тринадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2011». Львів, 28 травня – 1 червня 2011 року – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2011. – С. Н49.
42. Role of sorption during electrochemical hydrogen evolution on the Al-based amorphous alloys from alkaline solution / **L.M. Boichyshyn**, Kh.I. Khrushchuk // XVI Polish – Ukrainian Symposium «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications», August 28-31, 2018, Lublin, Poland. □P. 10.
43. **Бойчишин Л.** Електрохімічна імпедансна спектроскопія у дослідженнях міжфазової межі АМС/корозійне середовище / Лідія Бойчишин // VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», присвячені 100-річчю Національної академії наук України (Львів, 4–7 червня 2018 р.): Збірник наукових праць : В 2-х частинах : Ч. 2 / А. О. Омельчук, Р. Є. Гладишевський, О. В. Решетняк (ред.). - Львів: Дослідно-видавничий центр Наукового товариства ім. Шевченка, 2018. - С. 185–187
44. Kinetic parameters of nanostructures of the Al-based amorphous alloys / Khrushchuk Kh.I., Hula T.H., **Boichyshyn L.M.** // 7th International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” NANO–2019: abstract book, Lviv, Ukraine, August 27-30, 2019. – Kiev: LLC “Computer-publishing, information center”, 2019. - P. 484.
45. Бойчишин Л. Дизайн структури в умовах термічної модифікації аморфних сплавів системи Al-Ni-RE / **Л. Бойчишин** // Зб. наук. праць: XVIII наук. гонф. «Львівські хімічні читання – 2021». Львів, 31 травня – 2 червня 2021. – Львів, 2021. – С. У30.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

46. Патент на корисну модель №40157, МПК (2009): C01N 27/00, B82B 1/00 Спосіб виявлення нанокристалізації у аморфних металевих сплавах / Беднарська Лідія Михайлівна (UA), Ковбуз Мирослава Олексіївна (UA), Герцик Оксана Миронівна (UA), Котур Богдан Ярославович (UA); власник: Львівський національний університет імені Івана Франка. – № у 2008 12818; заявл. 03.11.2008; опубл. 25.03.2009, Бюл. № 6. – 7 с.

47. Патент на корисну модель №63819, МПК (2011.01): C22F 1/00 Спосіб одержання тернарних сполук кристалічної ромбічної структури типу $Gd_3Ni_5Al_{19}$ з аморфних сплавів Al-PM-P3M / Бойчишин Лідія Михайлівна, Ковбуз Мирослава Олексіївна, Міка Тарас Мирославович, Герцик Оксана Миронівна, Котур Богдан Ярославович; власник: Львівський національний університет імені Івана Франка. – № у 2011 02622; заявл. 09.03.2011; опубл. 25.10.2011, Бюл. № 20 – 5 с.

48. Патент на корисну модель №72336, МПК (2012.01): C21D 9/00, C21D 1/70 (2006.01) C21D 1/26 (2006.01) Спосіб одержання нанокристалічних матеріалів на основі Al з підвищеною мікротвердістю / Бойчишин Лідія Михайлівна (UA), Герцик Оксана Миронівна (UA), Ковбуз Мирослава Олексіївна (UA), Котур Богдан Ярославович (UA); власник: Львівський національний університет імені Івана Франка. – № у 2012 02409; заявл. 29.02.2012; опубл. 10.08.2012, Бюл. № 15. – 9 с.

49. Патент на корисну модель № 96878 Україна, Бойчишин Л.М. (UA), Герцик О.М. (UA), Ковбуз М.О. (UA), Котур Б.Я. (UA), Переверзева Т.Г. (UA) Спосіб підвищення електрокаталітичної активності Fe-Nb-V-P3M у процесі виділення водню з лужних розчинів / заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка. Заявка № u201408764 від 04.08.2014 р.; опубл. 25.02.2015, Бюл. №4. - 6 с.

50. Патент на корисну модель № 101084 Україна, Герцик О.М. (UA), Бойчишин Л.М. (UA), Ковбуз М.О. (UA), Котур Б.Я. (UA), Носенко В.К. (UA) Аморфна металева композиція на основі Al-Ni-P3M для каталітичного виділення водню / заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка. Заявка № u201502075 від 10.03.2015 р.; опубл. 25.08.2015, Бюл. №16. - 6 с.

51. Патент України на винахід № 117979 Україна, МПК C01B 3/50 (2006.01) C01B 3/54 (2006.01) C25B 11/04 (2006.01). Спосіб виділення водню з лужного розчину / Бойчишин Лідія Михайлівна (UA), Герцик Оксана Миронівна (UA), Ковбуз Мирослава Олексіївна (UA), Даниляк Марія-Олена Михайлівна (UA), 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.

АНОТАЦІЯ

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

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

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

Зокрема з'ясовано, що вихідні зразки АМС систем Al–РЗМ–Ni/Fe (РЗМ \equiv Y, Gd та Dy) та Fe–Nb–В–РЗМ (РЗМ \equiv Y, Gd, Tb та Dy) володіють особливою кластерною структурою і формуються, переважно, з атомів основних елементів, утворюючи гомоатомні пари Al–Al та Fe–Fe. У формуванні ближнього порядку також беруть участь атоми РЗМ та Ni/Fe (у випадку Al–АМС). Міжатомні відстані свідчать про донор-акцепторну електронну взаємодію у парах Al–ПМ, а між атомами Al та РЗМ простежується типовий металічний зв'язок. У випадку АМС на основі заліза можна стверджувати лише взаємодію РЗМ–В. Водночас зменшення відстані Fe–В, порівняно із сумою атомних радіусів елементів, зафіксовано лише у АМС Fe₈₂Nb₂V₁₄Dy₂, що може бути пов'язано з особливостями структури кластерів в присутності саме диспрозію. Існування у вихідних Al–АМС трьох основних типів атомних пар у першій координаційній сфері, а саме Al–Al, Al–РЗМ та Al–Ni, утворення нанокристалів Al призводить до розшарування аморфної матриці на дві фази, збагачені РЗМ або Ni, відповідно. Подібний процес не спостерігається у випадку Fe–АМС, причиною чого є наявність великої кількості атомних пар Nb–Nb, які, концентруючись на міжкластерних межах, утворюють під час відпаду дифузійні шари. Аналіз кінетики ізотермічної кристалізації показав, що ріст зерен (нанокристалів) має дифузійно-контрольований характер, а тому ніобієві шари обмежують ріст та запобігають об'єднанню наночастинок.

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

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

Технологічні особливості отримання стрічкових АМС зумовлюють суттєву різницю, морфології, елементного складу контактної і зовнішньої поверхонь зразків. Контактна поверхня відрізняється більшою розвинутістю (шорсткістю) і, відповідно, вищою мікротвердістю. Зокрема, у вихідних АМС мікротвердість зовнішньої поверхні є на ~20–30% більшою. Легування базового сплаву Fe₈₄Nb₂B₁₄ РЗМ-елементами підвищує мікротвердість зовнішньої та контактної поверхонь стрічки на 10–20 та 30–40 %, відповідно.

Магнітні ізотерми РЗМ-легованих (Y, Gd, Tb, Dy) АМС системи Fe–Nb–В за температури 2 К у магнітному полі з величиною індукції до 7 Тл, описують феро/феримагнітну поведінку зразків з насиченням нижче 1 Тл. АМС поділяються на дві групи залежно від величини магнітнеоборотного ефекту (МІ-ефект). Для сплавів першої групи (Y- та Gd-леговані АМС) характерні відносно низькі значення ступеня магнітної необоротності – близько 5 % за низьких температур, тоді як у випадку другої групи (сплави леговані Dy та Tb) – більш ніж 50 % при 2 К. Якщо сплавам Fe₈₂Nb₂B₁₄Y₂ та Fe₈₂Nb₂B₁₄Gd₂ характерне високе значення μ (530 та 750, відповідно), то у АМС другої групи добавки РЗМ викликають локальну магнітну анізотропію, яка відповідає за зниження магнітної сприйнятливості майже у п'ять разів.

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

АМС-електроди систем Al–РЗМ–Ni/Fe та Fe–Nb–В–РЗМ володіють електрокаталітичними властивостями щодо РВВ з водних лужних розчинів, при цьому ефективність процесу суттєво зростає за використання відпалених зразків. Електрокаталітична активність досліджених зразків АМС зумовлена збільшенням поверхневої концентрації Ni (для Al-АМС) і РЗМ (для Fe-АМС) в результаті електрохімічного окиснення-відновлення поверхні АМС та, відповідно, відпалу. З'ясовано, що найперспективнішими електродними матеріалами для електрохімічного виділення водню з лужних розчинів є відпалені зразки АМС Al₈₇Ni₈Y₄Dy₁ та Fe₈₄Nb₂B₁₄Gd₂.

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

SUMMARY

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

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

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

In particular, it was found that the initial samples of AMA systems Al–RE–Ni/Fe (RE - Y, Gd and Dy) and Fe–Nb–B–RE (RE - Y, Gd, Tb and Dy) have a special cluster structure and are formed, mainly, from atoms of basic elements, forming homoatomic pairs Al–Al and Fe–Fe. RE and Ni/Fe atoms (in the case of Al-AMA) also participate in the formation of short-range order. The interatomic distances indicate a donor–acceptor electron interaction in Al–TM pairs, and a typical metallic bond is observed between Al and RE atoms. In the case of iron-based AMA, only the interaction of RE–B can be asserted. At the same time, a decrease in the Fe–B distance, compared to the sum of the atomic radii of the elements, was recorded only in Fe₈₂Nb₂B₁₄Dy₂ AMA, which may be related to the peculiarities of the cluster structure in the presence of dysprosium itself. The existence of three main types of atomic pairs in the first coordination sphere, namely Al–Al, Al–RE, and Al–Ni in the starting Al-AMA, the formation of Al nanocrystals leads to the delamination of the amorphous matrix into two phases enriched in RE or Ni, respectively. A similar process is not observed in the case of Fe-AMA, the reason for which is the presence of a large number of Nb–Nb atomic pairs, which, concentrating on intercluster boundaries, form diffusion layers during annealing. The analysis of the kinetics of isothermal crystallization showed that the growth of grains (nanocrystals) has a diffusion-controlled nature, and therefore the niobium layers limit the growth and prevent the aggregation of nanoparticles.

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

Nanocrystallization of alloys of the Fe–Nb–B–RE system is significantly more difficult compared to Al-AMA, as evidenced by the obtained lower (by 2–3 times) values of

process rate constants, as well as higher values of crystallization temperatures by ~ 500 K and activation energies by 100–300 kJ/mol.

Technological features of the manufacture of strip AMAs lead to a significant difference in the morphology and elemental composition of the contact and outer surfaces of the samples. The contact surface is more developed (roughness) and, accordingly, has a higher microhardness. In particular, the microhardness of the outer surface is ~ 20 – 30% higher in the original AMA. Alloying the main $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ alloy with RE elements increases the microhardness of the outer and contact surfaces of the tape by 10–20 and 30–40%, respectively.

Magnetic isotherms of RE-doped (Y, Gd, Tb, Dy) AMAs of the Fe–Nb–B system at a temperature of 2 K in a magnetic field with an induction value of up to 7 T describe the ferro/ferrimagnetic behavior of samples with saturation below 1 T. AMAs are divided into two groups depending on the magnitude of the magnetic reversal effect (MI effect). Alloys of the first group (Y- and Gd-doped AMAs) are characterized by relatively low values of the degree of magnetic irreversibility - about 5% at low temperatures, while in the case of the second group (alloys doped with Dy and Tb) - more than 50% at 2 K.

If the $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ and $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ alloys are characterized by a high value of μ (530 and 750, respectively), then in the AMAs of the second group, the RE additions cause local magnetic anisotropy, which is responsible for the decrease in magnetic susceptibility by almost five times.

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

AMA electrodes of the Al–RE–Ni/Fe and Fe–Nb–B–RE systems possess electrocatalytic properties with respect to HER from aqueous alkaline solutions, while the efficiency of the process increases significantly with the use of annealed samples. The electrocatalytic activity of the investigated AMA samples is caused by an increase in the surface concentration of Ni (for Al-AMA) and RE (for Fe-AMA) as a result of electrochemical oxidation-reduction of the AMA surface and, accordingly, annealing. It was found that the most promising electrode materials for the electrochemical release of hydrogen from alkaline solutions are the annealed samples of AMA $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$ and $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$.

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