

PACS numbers: 61.43.Dq, 64.70.Nd, 81.40.Rs, 81.65.Kn, 81.70.Pg, 82.45.Bb, 82.45.Yz

Фізико-хімічні особливості аморфних сплавів $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5(\text{Ni}/\text{Fe})_8$

Л. М. Бойчишин, М. О. Ковбуз, О. М. Герцик, Б. Я. Котур, В. К. Носенко*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6,
79005 Львів, Україна*

**Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Різними фізико-хімічними методами досліджено властивості аморфних металевих сплавів (АМС) $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ та $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$. Показано, що заміна Ni на Fe призводить до підвищення температури фазових переходів аморфного сплаву $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ у порівнянні зі сплавом $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$. Введення Fe у склад сплаву $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ призводить до розширення температурного інтервалу стабільності електроопору ($\Delta T = 300^\circ$). Відпал АМС $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ до температури 607 К, а АМС $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ — до 641 К зумовлює високу корозійну стійкість у розчинах із різним рН.

Properties of the $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ and $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ amorphous metallic alloys (AMA) are studied by different physical and chemical methods. As shown, the substitution of Ni for Fe results in the increase of phase-transition temperature of the $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ amorphous alloy in comparison with the $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ alloy. Introduction of Fe into the alloy increases the stability of an electrical resistance in a wide temperature range of $\Delta T = 300^\circ$. Annealing of the $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ AMA to 607 K and of the $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ AMA to 641 K leads to high corrosive stability within the solutions of wide pH ranges.

Различными физико-химическими методами исследованы свойства аморфных металлических сплавов (АМС) $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ и $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$. Показано, что замена Ni на Fe приводит к повышению температуры фазовых переходов аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ в сравнении со сплавом $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$. Введение Fe в состав сплава $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ приводит к расширению температурного интервала стабильности электросопротивления ($\Delta T = 300^\circ$). Отжиг АМС $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ до температуры 607 К, а АМС $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ — до 641 К обуславливает высокую коррозионную стойкость в растворах с разным рН.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, алюміній, нікель, відпал, корозійна стійкість.

(Отримано 8 лютого 2013 р.)

1. ВСТУП

Аморфні металеві сплави (АМС) характеризуються міцністю і твердістю, що зумовлює їх високу зносостійкість, яка суттєво перевищує ці ж властивості їх кристалічних аналогів [1, 2]. Окрім цього, аморфним сплавам характерна висока антикорозійна стійкість. В багатьох агресивних середовищах (морська вода, основні та кислотні розчини) вони, практично, не кородують за відсутності дефектів кристалічної ґратниці та міжзеренних меж [3–5]. Бездефектна структура аморфного сплаву передається і тонкій захисній оксидній плівці, що миттєво формується на його поверхні під час отвердіння сплаву в процесі їх виготовлення. Щільність оксидних шарів є не менш важливою причиною високого хімічного опору АМС.

Такі фізико-хімічні особливості аморфних металевих сплавів визначають їх широке застосування в техніці і медицині. Пошук матеріалів із специфічними властивостями привів до виготовлення багатокомпонентних аморфних сплавів (до 10 елементів) [6]. Однак синтез таких високоаморфізованих сплавів є важким для здійснення, що пов'язано із взаємною несумісністю деяких компонентів. Одним із простіших шляхів синтезу АМС з відповідними властивостями є повна або часткова заміна деяких елементів у базовому сплаві подібними. В результаті такої заміни можна одержати аморфні металеві сплави з непрогнозованими цінними властивостями.

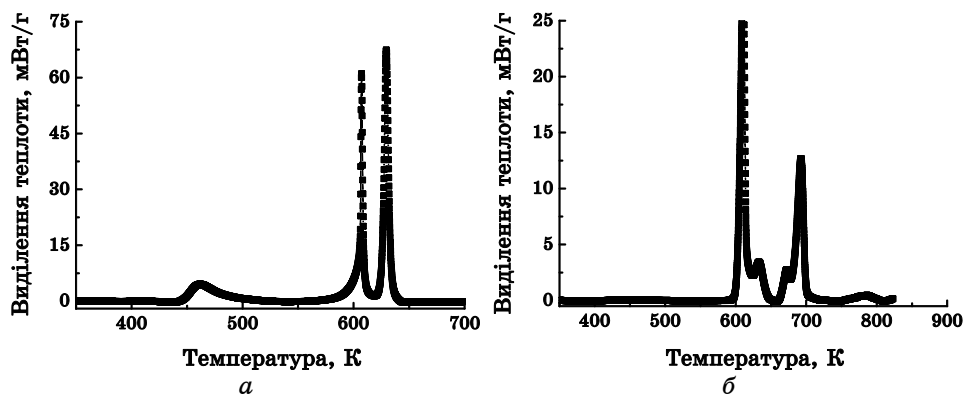
2. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Проведено порівняльний аналіз фізико-хімічних властивостей (структурних, термічних та електрохімічних) двох трикомпонентних аморфних сплавів Al–PЗМ–ПМ, в яких PЗМ–Dу, ПМ–Fe або Ni у наступних співвідношеннях компонентів у вихідних зразках: Al₈₇Dу₅Ni₈ та Al₈₇Dу₅Fe₈. Обидва перехідні метали у зразках близькі за фізико-хімічними характеристиками (табл. 1), однак, як показано авторами [7], часткова заміна Ni на 4% Fe у сплаві Al₈₇Gd₈Ni₅ помітно змінює не тільки морфологію поверхні сплаву, але й впливає на процес його кристалізації [8].

Найбільше відрізняються значення енергії іонізації (E_i) та стандартних електродних потенціалів (E_c). Очевидно, ця особливість Ni та Fe чинить основний вплив на перебіг електродних реакцій досліджуваних АМС. Заміна Ni на Fe у АМС викликає також суттєву зміну форми ДСК-кривих (рис. 1), на яких фіксуються теплові ефекти (H -піки) фазових переходів в процесі нагрівання. Кристалізація зразка АМС Al₈₇Dу₅Ni₈ в діапазоні 461–630 К відбувається в три

ТАБЛИЦЯ 1. Фізико-хімічні характеристики ПМ-елементів Ni та Fe.

Елемент	Ат. маса	Валентні e	Металічний r , нм	Йонний r , нм	E_i , мВ ($E \rightarrow E^+$)	Електрохімічна реакція	E_0 , В
^{28}Ni	58,71	$3d^8 4s^2$	0,124	0,079	7,35	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}^0$	-0,250
^{26}Fe	55,85	$3d^6 4s^2$	0,126	0,073	7,89	$\text{Fe}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Fe}^0$ $\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}^0$	-0,036 -0,469


Рис. 1. ДСК-криві аморфних металевих сплавів: *a* — $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$, *б* — $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$; швидкість нагрівання 20 К/хв.

стадії, причому H -пік першої стадії розмитий ($E_{\text{акт}}$ досягає 163 кДж), а другої та третьої стадій піки чіткі. Найбільше тепловиділення спостерігається під час третьої стадії, енергія активації якої $E_{\text{акт}} = 207$ кДж.

У випадку АМС $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ у порівнянні з $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ змінюється форма ДСК-кривої. Температури етапів кристалізації зсуваються до вищих значень і перший найбільший H -пік з'являється при 600 К. $E_{\text{акт}}$ цієї стадії досягає 277 кДж, що у порівнянні з $E_{\text{акт}}$ першої стадії кристалізації сплаву $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ на 100 кДж вища і свідчить про можливе утворення двокомпонентного твердого розчину. Після першої стадії кристалізації спостерігається ще два характерні для алюмінієвих АМС близькі за величиною H -піки, зумовлені утворенням і кристалізацією інтерметалевих сполук, четвертий та п'ятий H -піки в межах 733–768 К, пов'язані з їх переходом від нанокристалічного стану до мікрокристалічного.

Особливість сплаву $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ у порівнянні із сплавом $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ позначається і на температурних залежностях електроопору, які мають стрибкоподібний характер (рис. 2). Якщо залежність $\rho = f(T)$ сплаву $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ змінюється в межах 445–697 К, то у випадку АМС $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ ця залежність, пов'язана з етапами кристалізації, простежується вже у більш високотемпературних межах 593–784

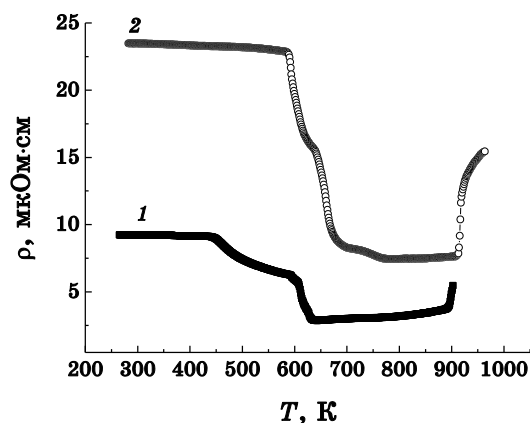


Рис. 2. Температурна зміна електроопору: 1 — АМС $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$, 2 — $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$; швидкість нагрівання 5 К/хв.

ТАБЛИЦЯ 2. Температури фазових переходів (T), визначені із температурних залежностей $\Delta H = f(T)$ (A) і $\rho = f(T)$ (B), питомий опір (ρ) та температурний коефіцієнт опору (α) досліджуваних АМС.

АМС	Спосіб визначення	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	ρ , мкОм·см	$^*\alpha \times 10^3$, мкОм·К
$\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$	A	461	607	623	—	—	0,923	-6,4
	B	445	592	609	625	697		
$\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$	A	568	641	675	732	768	2,340	-16,1
	B	593	632	671	692	784		

* — від 300 К до $T_1 = 20$ К.

К. Заміна Ni на Fe у сплаві призводить до суттєвого підвищення електроопору (рис. 2, крива 2; табл. 2), особливо у вихідних зразках. В цілому, залежність електроопору зразків в процесі нагрівання корелює з відкриттям виділення теплоти (рис. 1) фазових переходів і співпадає загальною формою з описаними залежностями подібних сплавів.

Отже, властивість поверхні досліджуваних сплавів безпосередньо залежить від ступеня структурування в об'ємі. У випадку АМС $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ різниця між температурами фазових переходів, визначених із залежностей $\Delta H = f(T)$ і $\rho = f(T)$, приблизно однакова і дорівнює $\Delta T = 15$ К. У випадку $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ (табл. 2) температури трьох перших фазових переходів, визначених різними методами, близькі ($\Delta T \cong 5$ К), але температури четвертого та п'ятого фазових переходів відрізняються значно більше, тобто на 20–40 К. Це свідчить про збіг поверхневих і об'ємних характеристик АМС після трьох початко-

вих стадій кристалізації.

Високотемпературна термообробка викликає різні за тепловими ефектами процеси на поверхні і в об'ємі зразків, отже, і температури фазових переходів, визначені із залежностей $\Delta H = f(T)$ і $\rho = f(T)$ теж помітно відрізняються. Окрім цього, із залежності $\rho = f(T)$ визначено ще і $T_{\text{фп}}$ четвертого і п'ятого фазових переходів першого сплаву, що не вдалося визначити із залежностей $\Delta H = f(T)$.

Необхідно відзначити, що структурні характеристики вихідних зразків аморфних сплавів $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ і $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ вже помітно відрізняються (рис. 3, табл. 3). За наявності атомів Fe замість Ni у зразку $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ висота першого основного максимуму $\alpha(S_1)$ підвищується. Півширина піку (ΔS_1) при цьому зменшується, що зумовлено деяким зниженням локального впорядкування і зменшенням відстані між сусідніми атомами. В даному випадку також збільшується розмір областей когерентного розсіювання, що вказує на меншу щільність атомної структури. Це підтверджується меншими значеннями радіусів першої координаційної сфери, розрахованими за Еренфестом ($R_{1,E}$), від експериментально визначених.

Дифрактограми зразків, попередньо нагрітих до температури вищої за $T_{1\text{ф.п.}}$ (рис. 3, а, б), помітно відрізняються від вихідних (рис. 3, а). У сплаві $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ кристалізація відбувається при нижчій температурі і, переважно, супроводжується виділенням неіден-

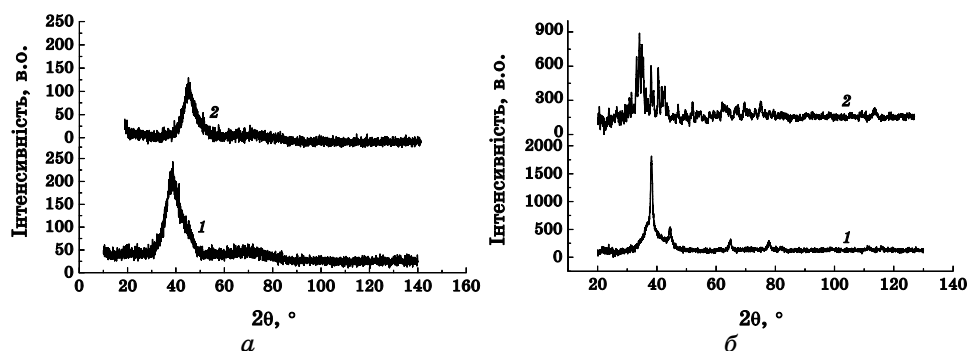


Рис. 3. Дифрактограми вихідних (а) та відпалених (б) при температурі I стадії кристалізації аморфних металевих сплавів $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ (1) та $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ (2).

ТАБЛИЦЯ 3. Основні структурні характеристики алюмінієвих аморфних металевих сплавів, визначені за структурними факторами.

№	АМС	$S_1, \text{нм}^{-1}$	$\alpha(S_1)$	$\Delta S_1, \text{нм}^{-1}$	$L_1, \text{нм}^{-1}$	$R_1, \text{нм}$	$R_{1,E}, \text{нм}$	Z_1
1	$\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$	29,0	2,24	7,5	83,7	26,6	26,6	10,7
2	$\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$	28,5	2,87	6,2	101	27,1	29,0	11,4

тифікованої α -фази, нанокристалічного Al та інтерметалевої сполуки (ІМС) $\text{Al}_8\text{Ni}_4\text{Dy}$. У сплаві $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ вже під час першої стадії кристалізації формуються неідентифіковані ІМС (σ -фаза). Після другої стадії кристалізації простежується σ -фаза, Al (Dy) та ІМС $\text{Al}_8\text{Ni}_4\text{Dy}$. Після п'ятої стадії кристалізації (вище 770–780 К) утворюється неідентифікована μ -фаза. Отже, під час кристалізації в різних температурних режимах у ферумвмісному сплаві формується більше компонентів у порівнянні з АМС $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$. Очевидно, це можна пояснити вищою реакційною здатністю атомів Fe, аніж Ni (табл. 1).

Враховуючи те, що електрохімічні дослідження на межі АМС-електрод-агресивне середовище є інформативними не тільки як інструмент вивчення окислювально-відновних поверхневих процесів в контактній зоні в залежності від хімічного складу електроду, але також і від його структурного рівня [6], нами проведена оцінка реакційної здатності АМС $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5(\text{Ni}/\text{Fe})_8$ у водних розчинах різної протогенності. Самочинне розчинення зовнішньої та контактної поверхні електроду оцінювалося хронопотенціометрично у 0,01 М водних розчинах HCl, NaCl і NaOH (табл. 4) [9]. В обох сплавах контактний бік проявляє вищий хімічний опір у порівнянні із зовнішнім у всіх трьох середовищах. Різниця між електрохімічним станом (ΔE_0) зовнішньої та контактної поверхні електроду в момент зіткнення з агресивним середовищем суттєво зростає від кислого до лужного середовища. Для різниці стаціонарних потенціалів (ΔE_c) простежується зворотня, помітно менш виражена тенденція (рис. 4).

В обох сплавах контактний бік проявляє вищий хімічний опір у порівнянні із зовнішнім у всіх досліджуваних середовищах.

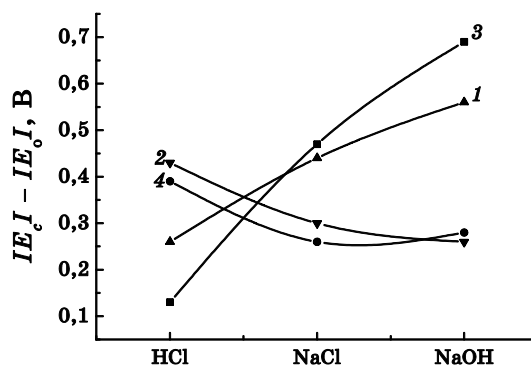


Рис. 4. Зміна різниці між абсолютними значеннями початкових (ΔE_0) та стаціонарних (ΔE_c) потенціалів зовнішньої та контактної поверхні $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ - і $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ -електродів у різних середовищах.

ТАБЛИЦА 4. Результати хронопотенціометрії вихідних зразків АМС у середовищах різної протогенності при $T = 293 \pm 1$ К.

Сплав	Поверхня	0,01 М НСІ				0,01 М NaCl				0,01 М NaOH			
		$-E_0, В$	$ \Delta E_0 , В$	$-E_c, В$	$ \Delta E_c , В$	$-E_0, В$	$ \Delta E_0 , В$	$-E_c, В$	$ \Delta E_c , В$	$-E_0, В$	$ \Delta E_0 , В$	$-E_c, В$	$ \Delta E_c , В$
$Al_{87}Dy_5Ni_8$	к	0,18	0,26	0,87	0,43	0,10	0,44	0,82	0,30	0,71	0,56	1,05	0,26
	з	0,44	0,44			0,54		0,52		1,27		1,33	
$Al_{87}Dy_5Fe_8$	к	0,20	0,13	0,21	0,39	0,27	0,47	0,33	0,26	0,71	0,69	1,07	0,28
	з	0,33	0,60			0,74		0,59		1,31		1,33	

Примітка: ΔE — різниця абсолютних значень стаціонарного E_c і початкового E_0 потенціалів зовнішньої та контактної поверхні АМС електроду.

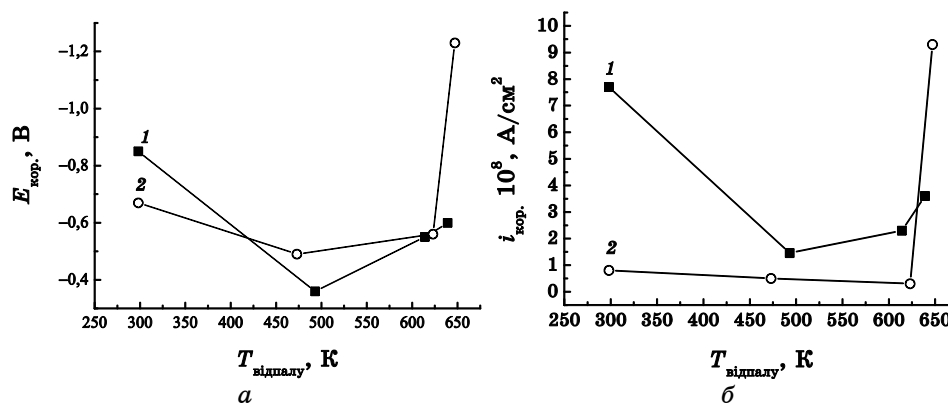


Рис. 5. Залежність вольтамперометричних характеристик $E_{\text{кор}}$ (а) і $i_{\text{кор}}$ (б) зразків $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ (1) та $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ (2) у 0,5 М водному розчині NaCl від температури відпалу.

Різниця між електрохімічним станом (ΔE_0) зовнішньої та контактної поверхні електроду в момент зіткнення з агресивним середовищем суттєво зростає від кислого до лужного середовища. Для різниці стаціонарних потенціалів (ΔE_c) простежується зворотня помітно менш виражена тенденція (рис. 4). Внаслідок тривалого контакту із середовищем як на зовнішній, так і на контактній поверхні обох електродів формуються захисні шари, що знижують реакційну окислювально-відновну здатність поверхні як АМС $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$, так і $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$.

Попередня термообробка зразків при температурах близьких до $T_{\text{ф.п.}}$ зразків $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ до $\cong 600 \text{ K}$ зумовлює зниження швидкості розчинення АМС ($i_{\text{кор}}$ — густина струму корозії) (рис. 5) і зсув потенціалу корозії в анодний бік.

При $T > 600 \text{ K}$ відбувається різке підвищення струмів корозії обох АМС і відповідно зсув реакції в катодний бік. Початкові струми обох зразків помітно відрізняються (приблизно на $7 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$), що, очевидно, зумовлено щільнішим оксидним захисним шаром активнішого Fe в процесі самочинного окиснення поверхні вихідного зразка. Відпал при вищих температурах нівелює цю різницю. Отже, в аморфному стані фізико-хімічні властивості $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ і $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ помітно відрізняються, а при вищих температурах під час кристалізації наближуються значення електрохімічних характеристик.

4. ВИСНОВКИ

Формування наноструктури в аморфних сплавах $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ та

$Al_{87}Dy_5Fe_8$ безпосередньо залежить від структури близького порядку, що пов'язано з фізико-хімічними характеристиками елементної композиції сплавів.

На основі аналізу залежності $\Delta H_{\text{ф.п.}} = f(t)$ та $\rho = f(t)$ виявлено підвищення температур фазових переходів аморфного сплаву $Al_{87}Dy_5Fe_8$ у порівнянні із сплавом $Al_{87}Dy_5Ni_8$: це, очевидно, зумовлено нижчим хімічним опором Fe, вищою здатністю його до утворення ІМС, що гальмує вільну дифузію і підвищує енергетичний поріг кристалізації.

Поверхня сплаву $Al_{87}Dy_5Fe_8$ за рахунок підвищеної реакційної здатності Fe захищена щільним оксидним шаром, про що свідчать помітно вищі значення його електроопору в порівнянні із електроопором $Al_{87}Dy_5Ni_8$ в процесі нагріву до 650 К.

Із збільшенням температури відпалу потенціали електрохімічної корозії обох зразків зсуваються в катодний бік (синхронно), а початкове значення струмів корозії зразка із Fe перевищує швидкість корозії $Al_{87}Dy_5Ni_8$ приблизно в 10 разів. Після термообробки вище 600 К самочинний поверхневий захист руйнується і струми корозії обох зразків різко зростають, а їх числові значення зближуються.

При переході від кислого до лужного корозійного середовища початкові вільні потенціали зсуваються в катодний бік, а значення стаціонарних потенціалів стабілізуються.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. В. Маслов, Д. Ю. Падерно, *Получение аморфных металлических сплавов* (Київ: Наукова думка: 1987).
2. Y. Horio, A. Inoue, and T. Masumoto, *Mater. Sci. & Eng. A: Struct. Mat.*, **179**: 596 (1994).
3. V. Gremašchi, I. Avram, T. Perez, and H. Sirkin, *Scripta mater.*, **46**: 95 (2002).
4. C. Morticelli, F. Zucchi, G. Brinoro, and G. Trabanelli, *J. of Appl. Electroch.*, **27**: 325 (1997).
5. F. Costin, A. Gerbert, and L. Schultz, *Corrosion Sci.*, **52**: 273 (2010).
6. L. Bednarska, B. Kotur, and M. Kovbus, *J. Phys. Conf. Ser.*, **79**: 1 (2007).
7. В. В. Попов, С. Г. Рассолов, В. Н. Ткач и др., *Физ. и техн. выс. давл.*, **19**, № 2: 76 (2009).
8. M. A. Munoz-Morris, S. Surinach, M. Gich et al., *J. of Mater. Sci. Let.*, **7**: 805 (1988).
9. О. Герцик, М. Ковбуз, Л. Беднарська, *Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім.*, **50**: 312 (2009).