

PACS numbers: 61.43.Dg, 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.

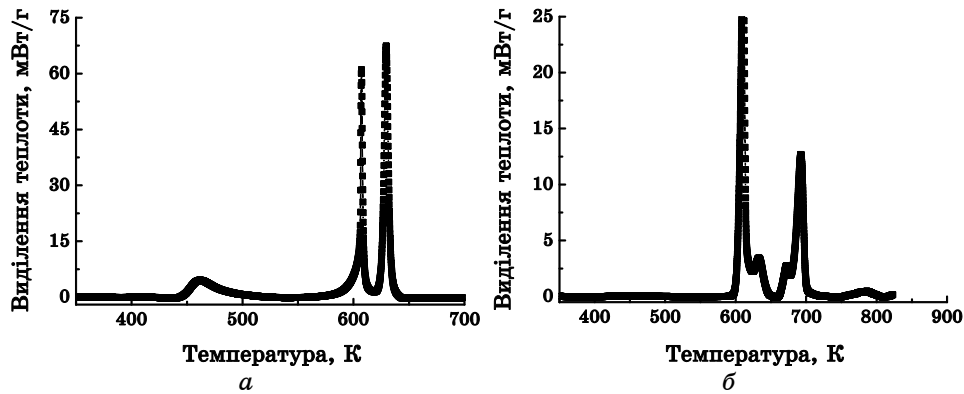
## 2. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

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:  $Al_{87}Dу_5Ni_8$  та  $Al_{87}Dу_5Fe_8$ . 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  $Al_{87}Gd_8Ni_5$  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  $Al_{87}Dу_5Ni_8$  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
$^{28}\text{Ni}$	58,71	$3d^84s^2$	0,124	0,079	7,35	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}^0$	-0,250
$^{26}\text{Fe}$	55,85	$3d^64s^2$	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 мікрочастинкового.

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

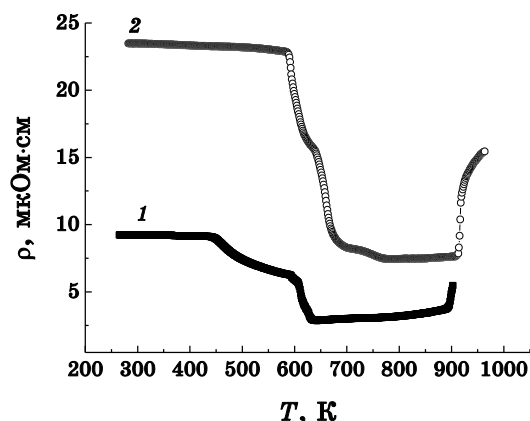


Рис. 2. Температурна зміна електроопору: 1 — АМС  $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ , 2 —  $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ ; швидкість нагрівання 5 К/хв.

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

АМС	Спосіб визначення	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$	$\rho$ , 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 ( $\Delta T \approx 5$  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 ( $\Delta S_1$ ) 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-

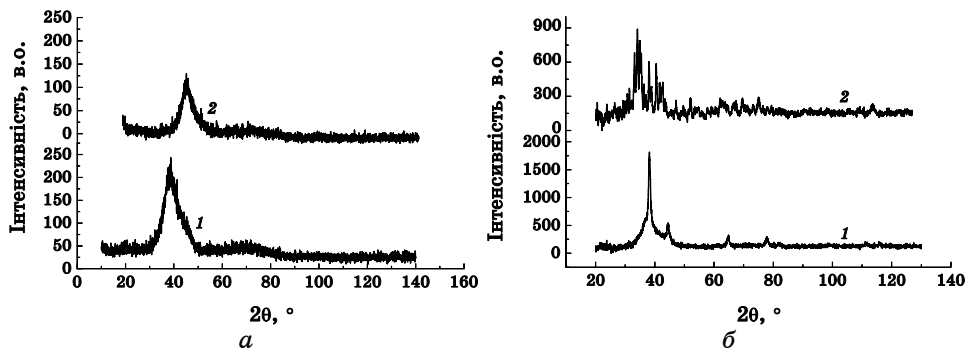


Рис. 3. Дифрактограми вихідних (а) та відпалених (б) при температурі  $I$  стадії кристалізації аморфних металевих сплавів  $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$  (1) та  $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$  (2).

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  $\alpha$ -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 ( $\sigma$ -фаза). Після другої стадії кристалізації простежується  $\sigma$ -фаза, Al (Dy) та ІМС  $\text{Al}_8\text{Ni}_4\text{Dy}$ . Після п'ятої стадії кристалізації (вище 770–780 К) утворюється неідентифікована  $\mu$ -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 ( $\Delta E_0$ ) зовнішньої та контактної поверхні електроду в момент зіткнення з агресивним середовищем суттєво зростає від кислого до лужного середовища. Для різниці стаціонарних потенціалів ( $\Delta E_c$ ) 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.

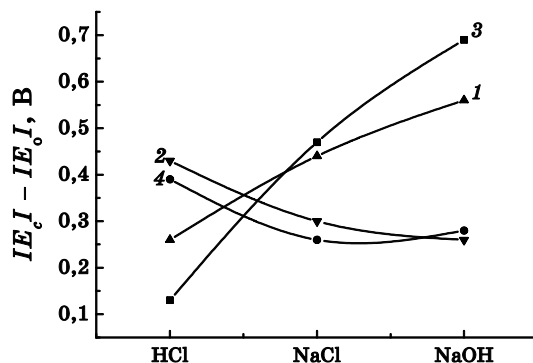


Рис. 4. Зміна різниці між абсолютними значеннями початкових ( $\Delta E_0$ ) та стаціонарних ( $\Delta E_c$ ) потенціалів зовнішньої та контактної поверхні  $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ - і  $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$ -електродів у різних середовищах.

**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:*  $\Delta E$  — різниця абсолютних значень стаціонарного  $E_c$  і початкового  $E_0$  потенціалів зовнішньої та контактної поверхні АМС електроду.

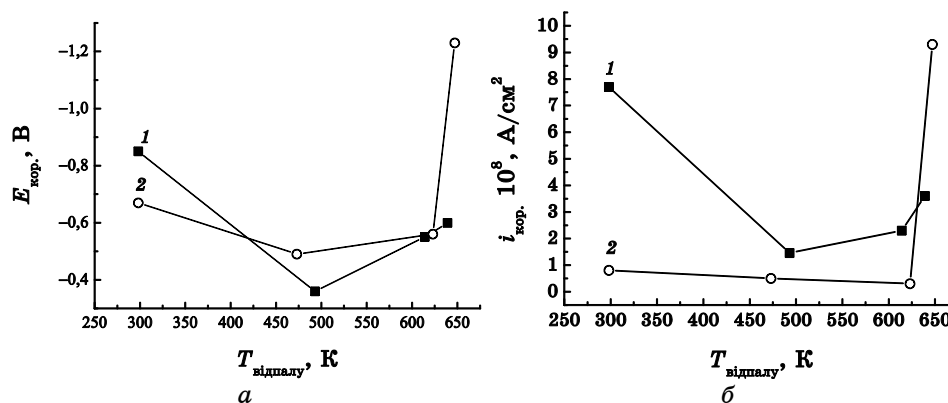


Рис. 5. Залежність вольтамперометричних характеристик  $E_{\text{кор}}$  (а) і  $i_{\text{кор}}$  (б) зразків  $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$  (1) та  $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$  (2) у 0,5 М водному розчині NaCl від температури відпалу.

Різниця між електрохімічним станом ( $\Delta E_0$ ) зовнішньої та контактної поверхні електроду в момент зіткнення з агресивним середовищем суттєво зростає від кислого до лужного середовища. Для різниці стаціонарних потенціалів ( $\Delta E_c$ ) 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



$\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$  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  $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$  у порівнянні із сплавом  $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$ : це, очевидно, зумовлено нижчим хімічним опором Fe, вищою здатністю його до утворення ІМС, що гальмує вільну дифузію і підвищує енергетичний поріг кристалізації.

Поверхня сплаву  $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Fe}_8$  за рахунок підвищеної реакційної здатності Fe захищена щільним оксидним шаром, про що свідчать помітно вищі значення його електроопору в порівнянні із електроопором  $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$  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  $\text{Al}_{87}\text{Dy}_5\text{Ni}_8$  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).