

Шифр «АМС_NANO»

**КІНЕТИКА НАНОСТРУКТУРУВАННЯ АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА
ОСНОВІ КОБАЛЬТУ ЛЕГОВАНИХ Fe ТА Cr**

2019/2020

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	3
ВСТУП	5
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	7
1.1. Особливості структури АМС та їх властивості	7
1.2. Вплив легуючих додатків на процеси наноструктурування АМС.....	7
1.3. Дослідження кінетики кристалізації	10
1.4. Кінетичні параметри процесу нанокристалізації	13
1.5. Практичне застосування сплавів на основі кобальту	15
2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ	16
2.1. Об'єкти дослідження	16
2.2. Диференціальна скануюча калориметрія	16
2.3. Х-променевий аналіз.....	17
2.4. Електронна мікроскопія	17
3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	19
3.1. Дослідження фазових перетворень аморфних сплавів методом диференціальної скануючої калориметрії	19
3.2. Розрахунок кінетичних параметрів процесів нанокристалізації АМС.....	24
3.3. Дослідження аморфних сплавів Х-променевої дифракції та високороздільної трансмісійної мікроскопії	28
ВИСНОВКИ.....	31
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	32

АНОТАЦІЯ

Аморфні металеві сплави (АМС) володіють покращеними фізичними та хімічними властивостями, такими як висока міцність, стійкість до корозії, а також м'якими магнітними властивостями порівняно із подібними кристалічними матеріалами. З використанням рентгенівської, нейтронної, електронної дифракції встановлено, що у аморфних металевих сплавах (АМС) є на відстані 2-3 сусідніх атомів ближній порядок, чутливий до дії температури, магнетизації, дією яких можна регулювати фізико-хімічні властивості АМС.

Відомо, що нанокристалізація змінює фізико-хімічні властивості АМС. Тому актуальним є дослідження кінетики наноструктурування АМС, зокрема напрямок росту нанокристалів, від чого залежать безпосередньо властивості цих матеріалів.

На основі даних отриманих із ДСК-кривих при трьох різних швидкостях 5, 10, 20 К/хв встановлено, що найбільшою термотривкістю володіє сплав на основі кобальту легований хромом $\text{Co}_{68}\text{Cr}_9\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$. Менш термотривкими є $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ та $\text{Co}_{72}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$.

Розраховано енергії активації процесів нанокристалізації в аморфній матриці сплавів та встановлено, що у аморфній матриці відбуваються складні дифузійні процеси, особливо у сплаві $\text{Co}_{68}\text{Cr}_9\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$.

За моделлю Матусіта було оцінено механізми росту кристалічних фаз. Слід зазначити, що для $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ при вищих швидкостях переважає 3-вимірний ріст кристалів, тоді як легування АМС як залізом так і хромом приводить до росту нанокристалів за 2-вимірним механізмом при усіх швидкостях нагріву. Результати підтверджені HREM – зображенням.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АМС – аморфний металевий сплав;

ат. % – атомні відсотки;

ДСК – диференціальна скануюча калориметрія;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

$T_{\text{крис.}}$ – температура кристалізації;

D – розмір зерна;

E_a – енергія активації;

β – швидкість нагріву;

K_0 – частотний фактор;

K – константа швидкості реакції;

α – ступінь кристалізації;

fcc – кубічне щільне пакування;

hcp – гексагональне щільне пакування.

ВСТУП

Аморфні металеві сплави (АМС) широко вивчаються завдяки їх унікальним фізико-хімічним властивостям, які дозволяють практично застосувати АМС у різних галузях промисловості [1]. Розуміння кінетики нанокристалізації аморфних сплавів дає нові можливості контролю структури, що робить її важливим предметом дослідження. Унаслідок відсутності кристалічної структури, аморфні металеві сплави володіють високою міцністю та еластичністю, відмінною корозійною тривкістю та зносостійкістю. Аморфні та нанокристалічні сплави на основі заліза, отримані методом спінінгування розплаву, широко використовують як м'які магнітні матеріали. АМС також використовують як прекурсори наноструктурованих матеріалів. Використовуючи відповідну термічну обробку при температурі, близькій до температури кристалізації, можна отримати мікроструктуру АМС з нанозернами заліза, вбудованими в аморфну матрицю. Внутрішня будова, а отже і властивості аморфних сплавів змінюються як під дією термообробки, так і при дії інших факторів (механічних навантажень, магнітних полів тощо). Подібно і легування аморфних сплавів змінює їхні властивості, температурну стабільність та здатність до аморфізації вихідних сплавів.

Аморфні стрічкові сплави на основі Со, які характеризуються унікальними фізико-хімічними властивостями, використовують в серійних виробництвах різноманітної техніки, приладо- та машинобудуванні, для виробництва високоточних пристроїв, таких як носії інформації, магнітні сенсори, системи безпеки і т. п.

Мета роботи: з'ясувати вплив елементного складу та умов термічної обробки на формування нанокристалічної структури.

Для досягнення поставленої мети передбачалось виконати наступні **завдання:**

-вивчити вплив легуючих додатків Fe та Cr на термічну стабільність аморфних сплавів систем Co-Si-B;

-визначити кінетичні параметри процесу кристалізації аморфних сплавів систем Co-Si-B легованих Cr та Fe;

Предметом наукового дослідження є вплив складу, температурної модифікації на кінетику формування нанокристалів в аморфній матриці АМС Co-Si-B.

Методи дослідження: диференціальна скануюча калориметрія із швидкістю нагрівання зразків 5, 10, 20 К/хв, X-променева дифрактометрія; високороздільна трансмісійна електронна мікроскопія.

Обсяг і структура роботи: робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків, переліку посилань. Її викладено на 30 сторінках основного тексту без додатків, рукопис містить 12 рисунків та 6 таблиць.

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Особливості структури АМС та їх властивості

Аморфні металеві сплави – це некристалічні тверді тіла, які характеризуються наявністю ближнього порядку, тобто впорядкованим розподілом координат найближчих сусідів для будь-якого атома. Така структурна характеристика АМС забезпечує ізотропні фізичні та механічні властивості цих матеріалів.

Аморфні сплави мають ряд унікальних властивостей, включаючи фізичні (магнітні), хімічні (висока корозійна стійкість), механічні (зносостійкість, низький коефіцієнт тертя, високі пружні властивості та ін.). Особливістю таких матеріалів є низькі значення коефіцієнта дифузії [2], що обумовлює стабільність властивостей у температурній області існування АМС. До числа недоліків АМС відноситься їх крихкість і низька температурна стабільність – при нагріванні до певної температури, вони переходять у кристалічний стан. У зв'язку з цим для визначення стабільності багатокomпонентних АС та уточнення умов їх використання важливо оцінити термодинамічні характеристики аморфного стану. Відсутність меж зерна або кристалічних дефектів у структурі аморфних сплавів підвищують їх корозійну стійкість [3].

Особливості структури АМС позначилися і на багатьох фізичних властивостях. Так, незважаючи на те що щільність аморфних сплавів на 1-2% нижче щільності кристалічних аналогів, міцність їх вища у 5-10 разів. Безлад розташування атомів у вигляді ближнього порядку впливає на електропровідність АМС. Їх питомий електричний опір в 3-5 разів вищий, ніж у кристалічних аналогів. Це пов'язано з тим, що під час руху електронів через нерегулярну структуру АМС вони відчувають набагато більше зіткнень з іонами, ніж в кристалічній решітці [4].

1.2. Вплив легуючих додатків на процеси наноструктурування АМС

Особливості аморфних металевих сплавів у значній мірі залежать від їх елементного складу. Характеристики окремих елементів наведені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Характеристика елементів, які входять до складу АМС

Елемент	Електронна конфігурація	Радіус атома, нм	Радіус іону, нм	Ковалентний радіус, нм	$E_{\text{іоніз}}$, кДж/моль	Густина, г/см ³	T пл., К	$H_{\text{пл}}$, кДж/моль	Молярна теплоємність Дж/(К моль)
Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	0,125	(+3e) 0,063 (+2e) 0,072	0,116	758,1	8,90	1768	15,5	0,45
Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	0,126	(+3e) 0,064 (+2e) 0,074	0,117	759,1	7,87	1808	13,8	25,14
Cr	[Cr] 3d ⁵ 4s ¹	0,130	(+6e) 0,052 (+3e) 0,063	0,118	652,4	7,18	2130	21,0	23,35
Si	[Ne] 3s ² 3p ²	0,132	(+4e) 0,042 (-4e) 0,271	0,111	786,0	2,33	1683	50,6	0,70
B	[He]2s ² 2p ¹	0,090	(+3e) 0,023	0,084	800,6	1,73	2349	50.2	11,08

При додаванні В і Si в структуру сплавів на основі Co зростає тенденція до утворення аморфної та нанокристалічної фаз. Часткове заміщення В або Si на Fe, Mo, Zr або Ti призводить до підвищення магнітних властивостей сплаву [5].

Аморфні сплави Co-Fe-Ni-M-Si-B (M = Zr, Ti) демонстрували підвищення температури кристалізації із заміною Zr або Ti на Si, де кінцевий продукт кристалізації являв собою твердий розчин на основі Co, що містить кристали типу fcc-Co, Co_2Si та Co_2B [6].

Розмір кристалів у матриці сплаву під час нагріву залежить від вмісту легуючих додатків. Середній розмір нанокристалів у сплаві системи Co-Si-B-Fe-Nb зменшується при зростанні концентрації ніобію [7].

Легування іншими елементами також впливає на енергії активації процесів кристалізації сплавів. У таблиці 1.2 наведено значення енергій активації процесів структурування сплавів на основі кобальту представлених у дослідженнях інших авторів [8-12]. Варто зазначити, що сплави на основі Co мають на порядок більшу енергію активації, ніж сплави на основі Fe з легованим Co та набувають значень в районі 350-550 кДж/моль.

Таблиця 1.2

Енергії активації як термодинамічна характеристика аморфних металевих сплавів

Склад АМС	E_a , кДж/моль
$\text{Fe}_{68}\text{Co}_{10}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ [3]	18
$\text{Co}_{68}\text{Fe}_5\text{Cr}_4\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ [2]	380
$\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ [5]	380
$\text{Co}_{60}\text{Fe}_{18}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ [5]	414
$\text{Co}_{65}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_{14}$ [1]	472
$\text{Co}_{75,4}\text{Fe}_{3,5}\text{Cr}_{3,3}$ [5]	472
$\text{Fe}_{35}\text{Co}_{35}\text{Si}_{11}\text{B}_{19}$ [4]	530

1.3. Дослідження кінетики кристалізації

Авторами С. І. Мудрим, Ю. О. Куликом [13] досліджено кінетику кристалізації аморфного сплаву $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ методом високотемпературного рентгеноструктурного аналізу. Встановлено, що ізотермічний відпал при 453 К призводить до виділення з аморфної фази нанокристалів Al, розмір яких змінюється від 6 до 14 нм (рис. 1.1).

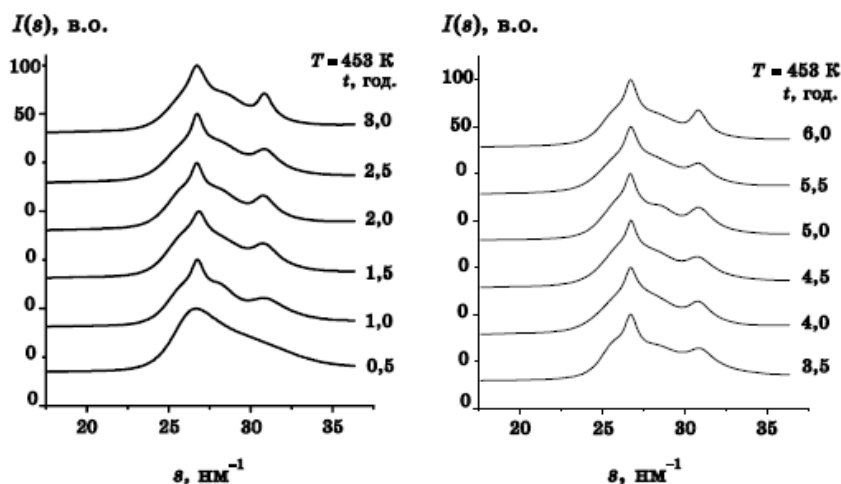


Рисунок 1.1 - Дифрактограми аморфно-кристалічного стопу $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ після ізотермічної витримки при 453 К.

Аналіз кінетики кристалізації на основі рівняння Джонсона-Мела-Аврамі вказує на домінуючу роль фактора дифузійно-контрольованого росту нанокристалів. На основі оцінки коефіцієнта дифузії показано, що ріст нанокристалів Al контролюється дифузією атомів Y від міжфазної межі. Прямими структурними дослідженнями підтверджено факт формування областей різного хімічного складу, що зумовлено неоднорідним розподілом легувальних компонентів при кристалізації. Запропоновано метод часового аналізу інтенсивностей дифракційних максимумів для визначення кінетики фазових перетворень при неперервному лінійному нагріванні аморфних стопів.

Автори статті [14] оцінювали кінетику кристалізації сплаву $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{V}_{16}\text{C}_4\text{Nb}_3$ за допомогою рентгенівської дифракції (XRD), диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) і трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). По суті, кристалізація та механізм росту були досліджені за

допомогою тестів ДСК (рис. 1.2) при чотирьох різних швидкостях нагріву (10, 20, 30, 40 К/хв).

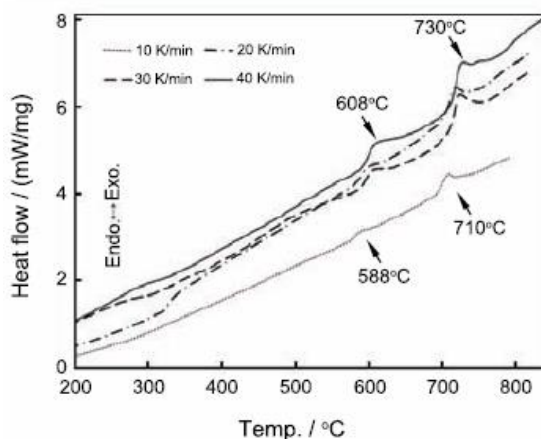


Рисунок 1.2 - ДСК-термограми $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{V}_{16}\text{C}_4\text{Nb}_3$ сплаву при чотирьох різних швидкостях нагрівання.

Результати показали, що процес кристалізації двоступеневий, відбувається в сплаві, в якому кристалізувалися $\alpha\text{-Fe}$ і Fe_3V фази відповідно в структурі після термообробки. Було виміряно енергію активації для першої стадії кристалізації, тобто $\alpha\text{-Fe}$, яка становить 421 і 442 кДж/моль в залежності від моделей Кіссінджера і Озави, відповідно. Крім того, показник Аврамі розрахований з кривих ДСК становить 1,6 і в сплаві спостерігається двовимірний дифузний механізм миттєвого зростання зі зменшенням швидкості нуклеації.

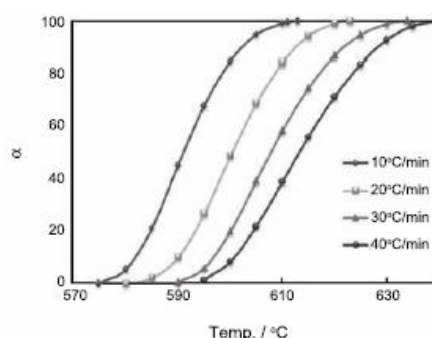


Рисунок 1.3 - Об'ємна частка кристалізації (χ) в залежності від температури, при чотирьох різних швидкостях нагрівання.

Об'ємна частка (рис. 1.3.) трансформованої структури з аморфного стану у кристалічний може бути отримана з ДСК-кривих. При кожній конкретній температурі, об'ємна частка кристалічних фаз (χ) визначається відповідно до рівняння (1): $\chi = \frac{S_i}{S_T}$, де S_T – загальна площа екзотермічного піка, S_i – площа між початковою точкою піку і точкою при будь-якій іншій температурі в межах піку.

Було відомо зі спостережень ТЕМ, що кристалічна α -Fe фаза (рис. 1.4-1.5) зароджуються в структурі сплаву в середньому розміром 10 нм і має повністю крапчасту морфологію

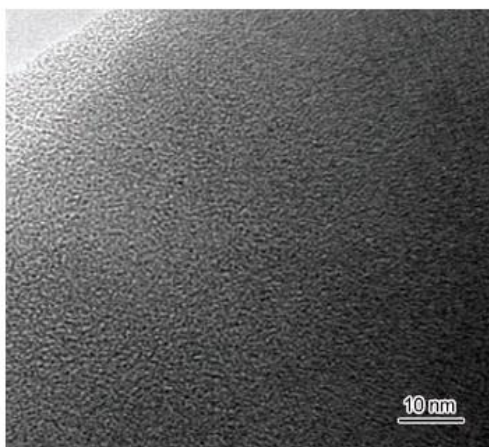


Рисунок 1.4 - Мікроструктура сплаву в аморфному стані

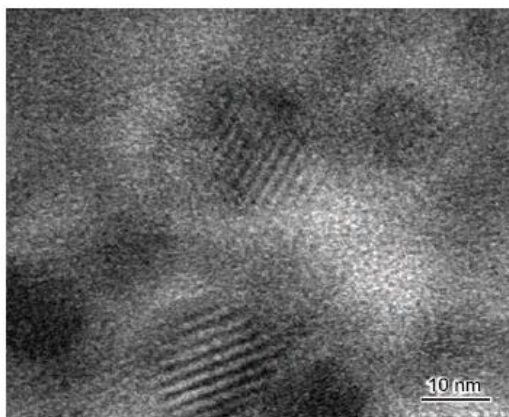


Рисунок 1.5 - Кристалічна α -Fe фаза в аморфній структурі

Крім того, Мініч та ін. [15] запропонували тривимірну модель росту кристалів для α -Fe і постійну швидкість нуклеації в процесі термічної обробки сплаву $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$.

У статті [16,17] методами рентгенівської дифрактометрії, диференційної скануючої калориметрії та вимірюванням мікротвердості досліджено вплив часткової й повної заміни нікелю кобальтом в аморфних сплавах $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$ і $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Gd}_6$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$) на структуру, термічну стійкість, характер першої стадії кристалізації і на мікротвердість в аморфному та нанокристалічному станах. Встановлено, що підвищення концентрації кобальту приводить до підвищення температур початку кристалізації та мікротвердості аморфних фаз від 477 до 573 К і від 2,97 до 3,11 ГПа в сплавах $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{8-x}\text{Co}_x\text{Y}_6$. Також змінюється механізм першої стадії кристалізації від однофазного до двофазного. Висловлено припущення про те, що зміни термічної стабільності і мікротвердості досліджуваних аморфних сплавів зумовлені відмінностями електронної будови атомів перехідних і рідкісноземельних легуючих елементів.

1.4. Кінетичні параметри процесу нанокристалізації

Вивчення кінетики кристалізації часто обмежуються складною природою експериментальних процедур, які використовуються. Вивчаючи кінетику кристалізації склоподібних матеріалів можна обчислити один з трьох кінетичних параметрів - енергію активації E_a . Більшість методів засновані на рівнянні Джонсона-Мела-Аврамі:

$$x(t) = 1 - \exp(-Kt^n), \quad (2)$$

де $x(t)$ об'ємна частка часу після того, як перетворюється t , n - кінетичний показник Авраамі, що описує розмірність зростання і швидкість нуклеації, K - константа швидкості реакції. Температурна залежність призначається з рівняння Арреніуса:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (3)$$

де E_a – енергія активації для реакції кристалізації, k_0 – частотний фактор і R –

Щоб вказати точні механізми росту кристалічної фази в сплавах, була використана модель Матусіта:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = -n \ln(b) - 1.052 \frac{mE_a}{RT} + C, \quad (4)$$

де α – об'ємна частка кристалічних фаз, n – показник Аврамі, m – розмірність зростання, T – температура і C – стала.

Модель Матусіта дає корисну інформацію про показник Аврамі і розмірність росту під час кристалізації АМС, цим методом можна оцінити механізм росту кристалічних фаз. Показник Аврамі (n) можна визначити за формулою (5) [18]:

$$n = p + bm, \quad (5)$$

де b – параметр, який показує швидкість нуклеації, і p – параметр, що показує тип трансформації, наприклад, дифузійно контрольовані перетворення. У таблиці 1.3 представлені пояснення значень цих параметрів.

Таблиця 1.3

Пояснення значень параметрів зародження і росту кристалічних фаз з аморфної матриці

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

1.5. Практичне застосування сплавів на основі кобальту

Завдяки своїм унікальним властивостям аморфні металеві сплави є цінними об'єктами уваги різних сферах промисловості. Зокрема, одне з вагомих застосування для сплавів на основу кобальту дослідив Любомир Романків.

Любомир Романків - український винахідник, електрохімік із Жовкви, який майже півстоліття пропрацював у компанії IBM. У 1962 році він винайшов магнітно-опірні мікроголовки для запису інформації, що зробили переворот у комп'ютерній індустрії [19-23]. Саме мікроголовки Романківа проклали шлях до появи перших жорстких дисків. Першим винахід українця оцінив Стів Возняк - співзасновник компанії Apple. Він закупив у IBM перші жорсткі диски та разом зі Стівом Джобсом незабаром випустив перший настільний комп'ютер Apple -1.

Наступним поколінням таких магнітних головок стали АМС на основі кобальту системи Co-Fe-Si-B. Для запису і зберігання інформації використовуються феромагнітні матеріали. В результаті досліджень, спрямованих на збільшення інформаційної густини, вже отримані матеріали, густина запису на яких досягає 108 біт / см². При цьому розмір області, що зберігає один біт, не перевищує 1 мкм². Такі носії роблять з магнітожорстких матеріалів, що володіють великою коерцитивною силою. При цьому магнітна головка, яка використовується для запису інформації, повинна бути з матеріалу, що має високе значення намагніченості насичення M_s . До того ж при зчитуванні інформації важливо, щоб матеріал сердечника головки мав високу початкову магнітну проникність. Всі ці вимоги задовольняють аморфні феромагнітні сплави на основі Co.

Відомо, що нанокристалізація змінює фізико-хімічні властивості АМС. Тому актуальним є дослідження кінетики наноструктурування АМС, зокрема напрямок росту нанокристалів, від чого залежать безпосередньо властивості цих матеріалів.

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Об'єкти дослідження

Методом гартування з рідкого стану (надшвидкого охолодження розплавів з швидкістю 10^6 К/с) (*melt spinning*) синтезовано групу аморфних металевих сплавів:



Розплавлену у тиглі шихту під надлишковим тиском інжектували через сопло товщиною 35 мк та шириною 2 см на зовнішню поверхню диска-охолоджувача, що обертається з швидкістю 40 м/с.

Незважаючи на невелику часову різницю охолодження ($\sim 10^{-5}$ с⁻¹) між контактною і зовнішньою поверхнями, вони дещо відрізняються не тільки елементним складом, але і рівнем структурованості.

Температура плавлення і перегріву сплавів контролювалася термopарою занурення BP5/20 з реєстрацією цифровим мілівольтметром.

2.2. Диференціальна скануюча калориметрія

Криві диференціальної скануючої калориметрії для вихідних аморфних сплавів на основі Al отримані в Інституті матеріалознавства Сілезького університету (РП) на калориметрі Perkin-Elmer Pyris 1 із швидкістю нагрівання зразків 5, 10, 20 К/хв. Отримані дані оброблені за допомогою стандартного прикладного програмного забезпечення до приладу.

Енергія активації E_a для процесу кристалізації може бути визначена за рівняннями Кіссінджера:

$$\ln \frac{T^2}{\nu} = \frac{E_a}{RT} + B$$

де ν – швидкість розгортки кривих ДСК,

E_a – енергія активації процесу кристалізації,

R – універсальна газова стала,

T – температура, яка відповідає максимуму на кривій ДСК,

B – константа.

2.3. X-променевий аналіз

X-променевий аналіз (рентгеноструктурний аналіз) – один з дифракційних методів дослідження структури речовини. В основі цього методу лежить явище дифракції рентгенівських променів на тривимірній кристалічній решітці.

Метод дозволяє визначати атомну структуру речовини, що включає в себе просторову групу елементарної комірки, її розміри і форму, а також визначити групу симетрії кристала.

Дифракційні картини вихідних АМС отримано на рентгенівському дифрактометрі X'Pert Philips PW 3040/60 на $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні і лічильником X'Cellerator.

2.4. Електронна мікроскопія

Скануючий електронний мікроскоп дозволяє проводити неруйнівне дослідження масивних зразків та мікропроб в твердій фазі, як спеціально підготовлених так і в природньому вигляді. Сканування поверхні зразка здійснюється з допомогою електронного пучка діаметром кілька нанометрів і з енергією електронів 0,2 - 40 кВ. Діапазон зміни збільшення 10 – 300000, роздільна здатність складає близько 5,0 нм.

При бомбардуванні поверхні досліджуваного зразка частина електронів пружно відбивається, частина покидає зразок із втратою енергії (вторинні електрони), решта поглинаються зразком. Тому основними зображеннями у електронному мікроскопі є зображення у пружно відбитих (BSI) та вторинних (SEI) електронах. Існує два різновиди BSI – топологічне (TOPO) та композиційне (COMPO). У TOPO режимі є можливість спостерігати рельєф досліджуваної поверхні, у COMPO маємо фазовий контраст, де кожна фаза

зразка має яскравість свічення пропорційну до її усередненого атомного номеру.

При бомбардуванні об'єкту електронним пучком, окрім гальмівного неперервного рентгенівського спектру отримуємо спектр характеристичного випромінювання, лінії якого виявляють присутні хімічні елементи. Порівняння інтенсивностей відповідних ліній для зразку і для еталону, із відомим вмістом досліджуваного елементу, дозволяє проводити кількісний аналіз, локальність якого 1 мкм^2 .

Фотографії електронної мікроскопії високої роздільної здатності вихідних та термічно оброблених аморфних сплавів отримано у Сілезькому університеті (Польща) на приладі JEM 3010 (прискорююча напруга 100-300 кВ, роздільна здатність - до 0,21 нм).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Дослідження фазових перетворень аморфних сплавів методом диференціальної скануючої калориметрії

За даними ДСК визначено послідовність фазових переходів АМС та можливих хімічних взаємодій між компонентами у інтервалі 700...900 К. ДСК залежності АМС отримані з допомогою калориметра PerkinElmerDSC 7 у режимах нагрівання 5, 10, 20 К/хв. Теплові ефекти, які простежувались впродовж нагріву визначались за площами піків на ДСК-грамах. Оскільки у інтервалі 700...800 К фазові зміни АМС не супроводжувались виділенням газопродуктів, результати паралельних дослідів співпадали.

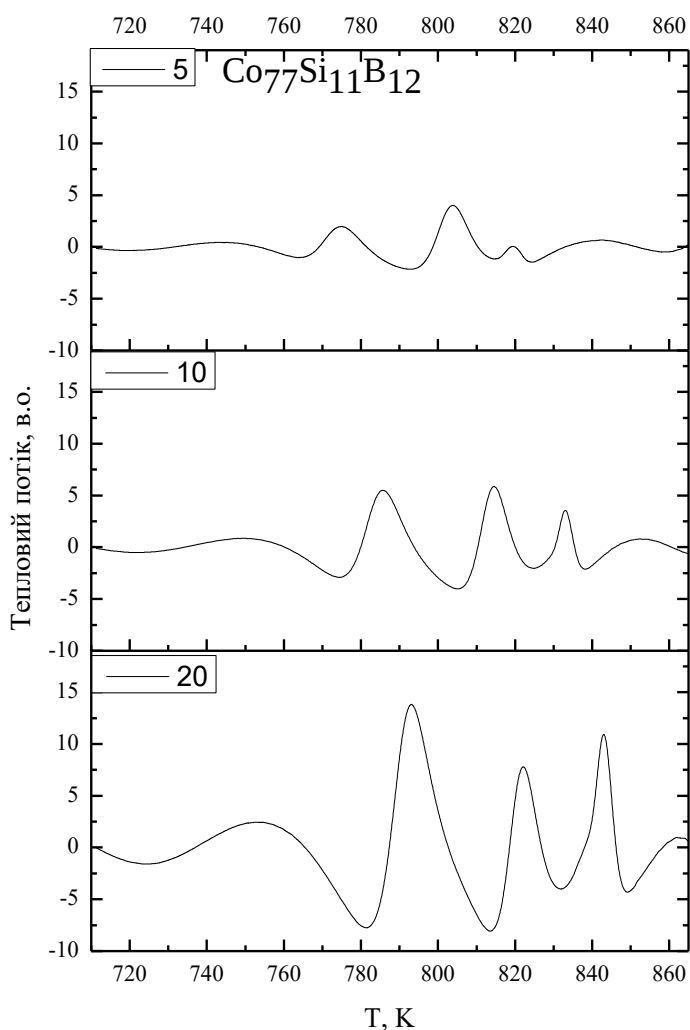


Рисунок 3.1 - ДСК криві аморфного сплаву $\text{Co}_{72}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ за різних швидкостей нагріву $\beta = 5; 10; 20$ К/хв.

У випадку трьохкомпонентного АМС $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ за всіх трьох швидкостей нагріву простежується п'ять екзотермічних процесів, які відбуваються з попереднім поглинанням тепла (рис. 3.1). Перший і п'ятий пік на ДСК-кривих мають форму невеликих гало, що, очевидно, пов'язано з посиленням дифузії атомів і температурною деградацією кластерів із слабкими міжатомними зв'язками. Гострі 2, 3 і 4 піки, яким передуює поглинання тепла, характерні для екзотермічних процесів кристалізації.

У випадку різних ДСК-кривих сплаву $\text{Co}_{72}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ зберігається послідовність зсуву температур максимум піків внаслідок вищих температур (рис. 3.2).

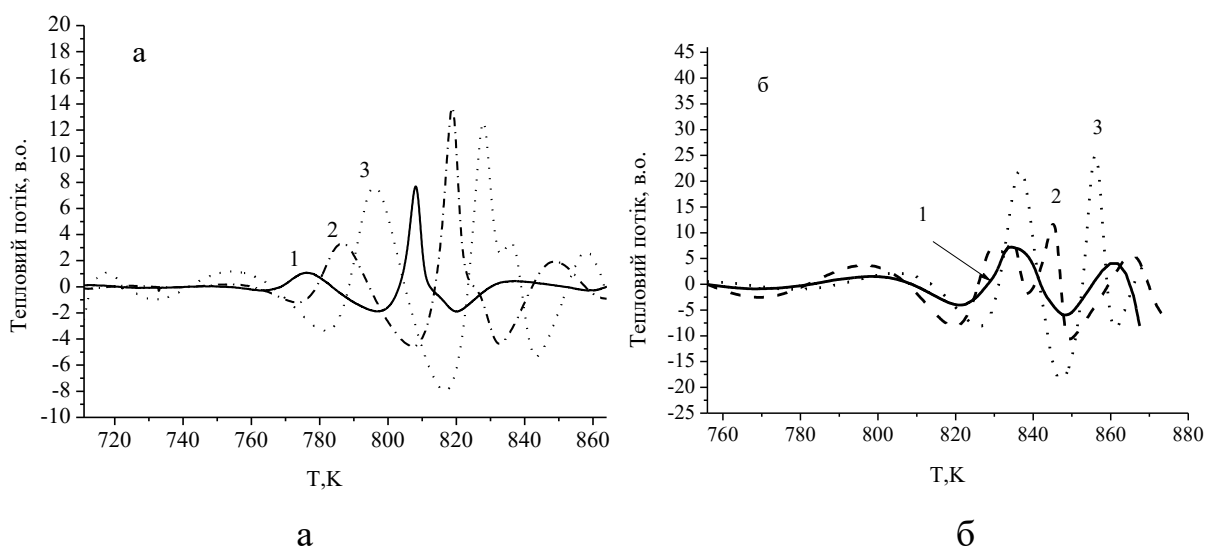


Рисунок 3.2 - ДСК-криві аморфних сплавів $\text{Co}_{72}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ (а) і $\text{Co}_{68}\text{Cr}_9\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ (б) при трьох різних швидкостях нагріву: $\beta_1 - 5 \text{ K/хв}$; $\beta_2 - 10 \text{ K/хв}$; $\beta_3 - 20 \text{ K/хв}$.

З порівняння кривих залежності тепловиділення від нагріву видно, що у відсутності четвертого легуючого компоненту в АМС $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ у інтервалі $700 - 900 \text{ K}$ відбувається 5 структурних перетворень пов'язаних із формуванням кластерів та кристалічних фаз. Збільшення β викликає деяке зміщення максимумів тепловиділення до вищих температур. Визначені абсолютні площі ДСК-піків, пропорційні сумарним ендо-, екзотепловим ефектам процесів кристалізації подані у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Температурний інтервал піку (T_1 , T_2), $T_{\max}$ - температура максимуму піку і S_{abs} – площа під піком, визначена за абсолютним значенням T , K і H , в.о., що відповідає сумарному тепловому ефекту фазового перетворення АМС за різних швидкостей нагріву

Пік	T_1 , K	T_2 , K	$\Delta T = T_2 - T_1$, K	$T_{\max}$, K	S_{abs}
$\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$					
5 K/хв					
1	719	764	43	763	15
2	764	792	28	774	35
3	792	815	23	804	39
4	815	825	10	819	12
5	825	860	35	842	16
10 K/хв					
1	722	775	53	749	37
2	775	805	30	785	81
3	805	825	20	815	56
4	825	839	14	833	21
5	839	865	26	838	18
20 K/хв					
1	726	781	55	754	123
2	781	814	33	793	203
3	814	831	17	821	79
4	831	849	18	843	71
5	850	876	26	853	52
$\text{Co}_{68}\text{Cr}_9\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$					
5 K/хв					
1	770	821	51	803	60
2	821	848	27	834	104
3	848	867	19	861	63
10 K/хв					
1	769	820	51	800	63
2	820	839	19	835	105
3	839	849	10	845	60
4	849	873	24	865	104
20 K/хв					
1	780	826	46	810	94
2	826	847	21	836	228

3	847	861	14	856	171
Co₇₂Fe₅Si₁₁B₁₂					
5 K/хв					
1	725	765	40	750	4
2	765	798	33	777	25
3	798	820	22	808	40
4	820	847	33	833	22
10 K/хв					
1	738	773	35	757	10
2	773	807	34	786	70
3	807	833	26	818	101
3a	807	823	16	818	85
3б	823	833	10	828	17
4	833	864	31	848	48
20 K/хв					
1	733	782	49	756	53
2	782	817	25	796	150
3	817	843	26	828	132
3a	817	833	24	828	107
3б	833	843	10	836	30
4	843	867	24	858	49

Збільшення β сприяє не тільки зсуву максимумів до вищих температур, але і збільшенню площ під максимумами (рис. 3.3), які характеризують також кількість структурованих частинок у аморфній матриці. Окрім цього кількість нанокристалічної фази, що пропорційна площі піку відповідно зростає із збільшенням швидкості нагріву аморфних сплавів (рис. 3.3).

Швидкість нагріву $\beta = 20$ K/хв провокує суттєвий приріст площі S_{abs} першого і другого піків ДСК-грами, а також і 3-го і 4-го у порівнянні з T_{max} 3-го і 4-ого піків при $\beta = 5, 10$ K/хв. Це пояснюється загальмованим дифузійним контролем першої та другої стадії структурування.

Додаток феруму у сплаві Co₇₂Fe₅Si₁₁B₁₂ приводить до роздвоєння 3-го піку (рис. 3.2а, табл. 3.1), що засвідчує виникнення нової фази вже під час основного процесу тепловиділення, що описується третім основним піком.

Легування хромом приводить до виникнення галоподібних піків структурних змін при $\beta = 5$ К/хв. Вища швидкість нагріву ($\beta = 20$ К/хв) викликає помітне тепловиділення пов'язане з активною кристалізацією.

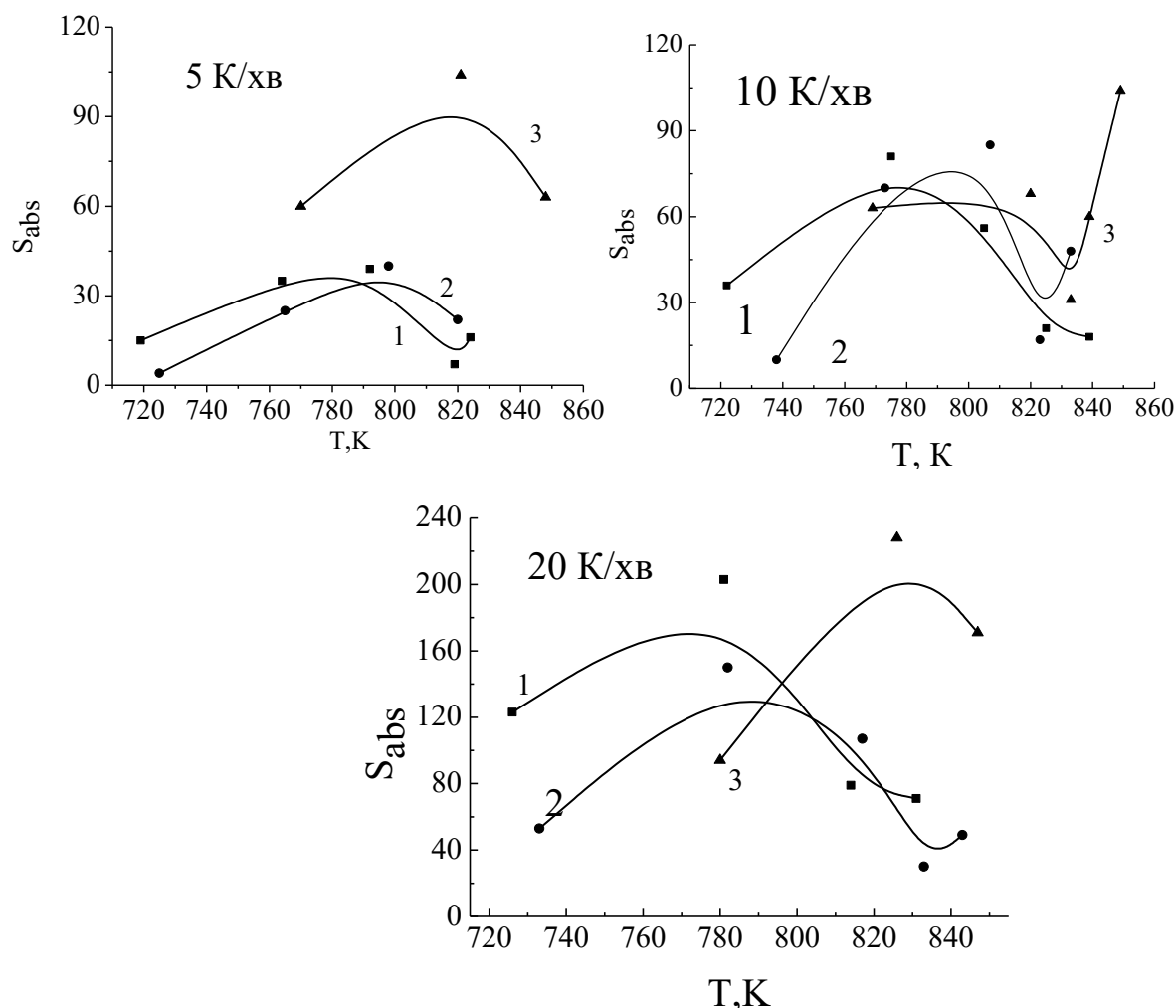
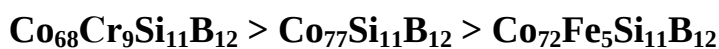


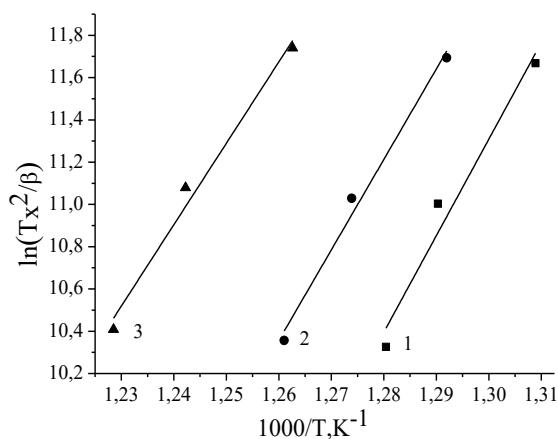
Рисунок 3.3 - Залежність абсолютної площі під піком на ДСК-кривих від температури і швидкості нагріву сплавів складу 1 - $Co_{77}Si_{11}B_{12}$, 2 - $Co_{68}Cr_9Si_{11}B_{12}$, 3 - $Co_{72}Fe_5Si_{11}B_{12}$.

Отже, аморфні металеві сплави за термостійкістю, тобто здатністю до збереження аморфності внаслідок температурної модифікації можна розташувати у ряд :

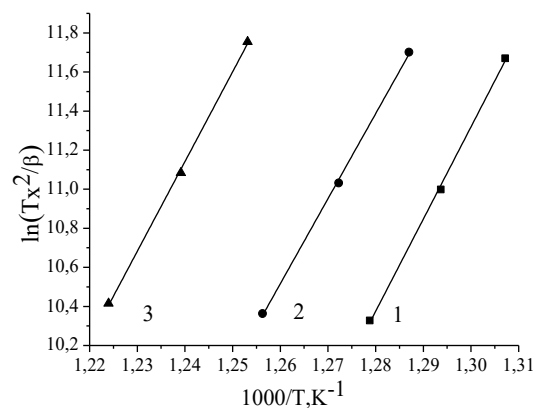


3.2. Розрахунок кінетичних параметрів процесів нанокристалізації АМС

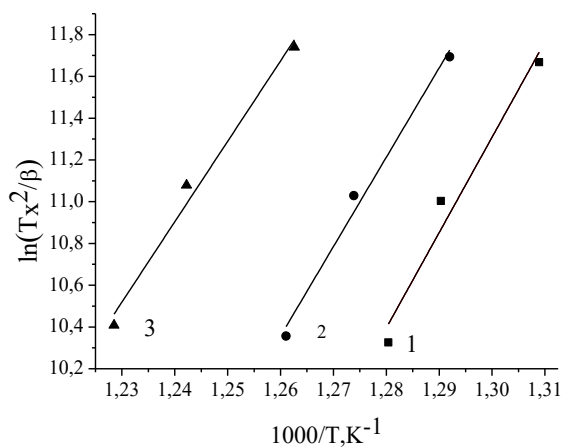
Вплив легуючих компонентів на термічну стабільність аморфних сплавів досліджували методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) при різних швидкостях нагріву $\beta = 5, 10, 20$ К/хв.



а



б



в

Рисунок 3.4 - Залежності Кіссінджера першої стадії нанокристалізації АМС $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ (а), $\text{Co}_{72}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ (б) та $\text{Co}_{68}\text{Cr}_9\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ (в) за температур: 1 - зародження нанокристалічної фази, 2 - росту нанокристалічної фази, 3 - сталої швидкості утворення нанокристалів.

На рис. 3.2 показані ДСК-криві досліджених сплавів. Кількість піків, які простежуються на всіх термограмах, відповідають кількості структурних перетворень внаслідок процесу кристалізації сплавів.

З рис. 3.2 видно, що температури піків зростають зі збільшенням швидкості нагріву, що свідчить про залежність кристалізації аморфної фази від швидкості дифузії атомів, яка змінюється зі зміною швидкості нагріву. Із збільшенням швидкості нагріву формування нанофази відбувається з найвищим тепловим екзотермічним ефектом.

Таблиця 3.2

Термодинамічні характеристики наноструктурування АМС

Сплав	Пік	β , К/ хв	$T_{\text{поч.}}$, К	$E_{\text{а(поч.)}}$, кДж/ моль	T_p , К	$E_{\text{а(ріст.)}}$, кДж/ моль	$T_{\text{кінц.}}$, К	$E_{\text{а (кін.)}}$, кДж/ моль
$\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$	1	5	719	482	763	577	764	440
		10	722		749		775	
		20	726		754		781	
	2	5	764	379	774	356	792	320
		10	775		785		805	
		20	781		793		814	
$\text{Co}_{72}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$	1	5	725	276	750	672	765	392
		10	738		757		773	
		20	733		756		782	
	2	5	765	392	777	362	798	382
		10	773		786		807	
		20	782		796		817	
$\text{Co}_{68}\text{Cr}_9\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$	1	5	770	454	803	481	821	930
		10	769		800		820	
		20	780		810		826	
	2	5	820	380	835	356	849	320
		10	818		832		850	
		20	826		837		846	

Методом Кіссінджера було розраховано енергій активації кінетичних процесів для першого та другого піку (рис. 3.4) з ДСК-кривих досліджуваних

сплавів: $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$, $\text{Co}_{72}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$, $\text{Co}_{68}\text{Cr}_9\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ та внесено у таблицю 3.2 одержані значення.

Видно, що кінетичні параметри послідовних стадій кристалізації при різних швидкостях нагріву залежать від вмісту та природи легуючого додатка. Залежності описуються рівнянням прямої, що вказує на перший порядок реакції утворення нанокристалів Co у аморфній матриці.

Високі значення енергії активації вказують на складні процеси дифузії у аморфній матриці, особливо у сплаві, який легований хромом.

На рис. 3.5 показані графіки залежності α від T при різних швидкостях нагріву впродовж першої стадії кристалізації АМС. Усі криві мають S-подібну форму. Мініч та ін. інтерпретували цей вид кривих як дифузійно контрольовані під час процесу кристалізації.

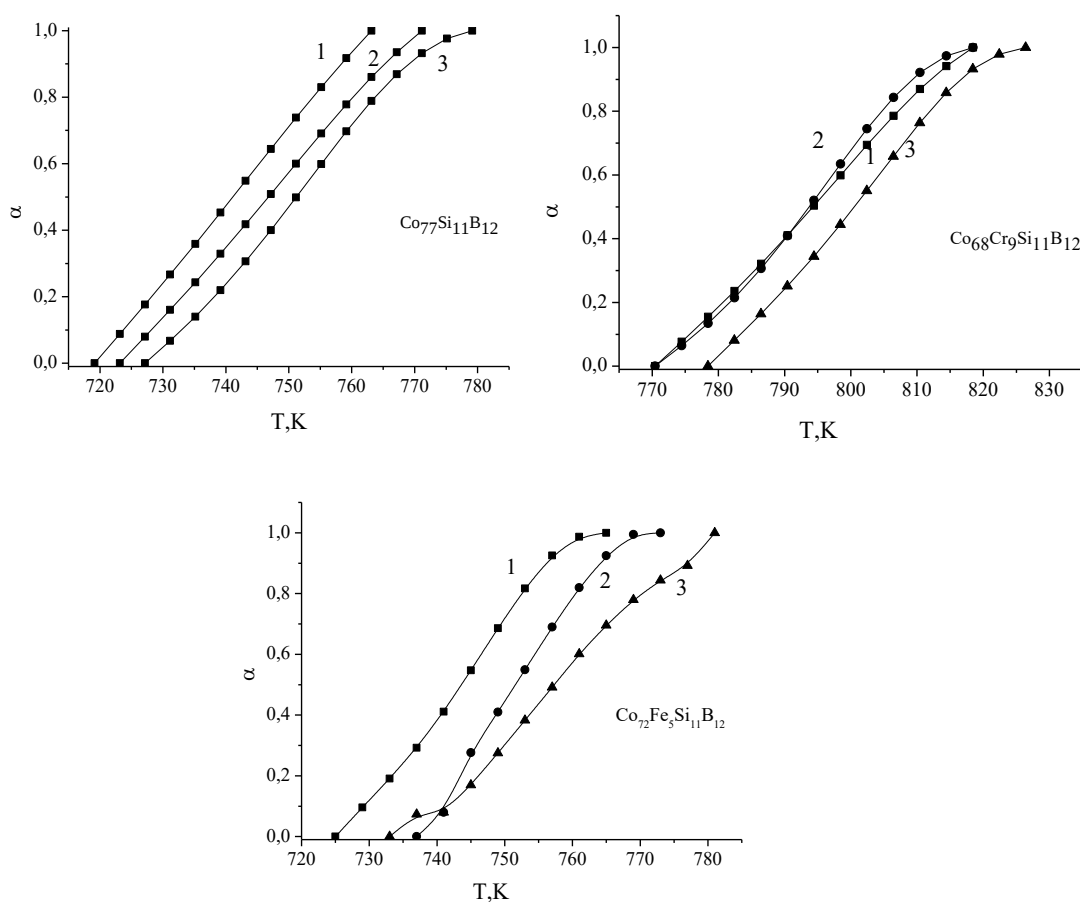


Рисунок 3.5 - Ступінь кристалізації (α) як функція температури при трьох різних швидкостях нагріву (1 – 5 К/хв; 2 – 10 К/хв; 3 – 20 К/хв).

Модель Матусіта відрізняється від методу Кіссінджера і дає корисну інформацію про показник Аврамі і розмірність росту під час кристалізації АМС. На додаток до енергії активації, цим методом можна оцінити механізм росту кристалічних фаз (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Кінетичні параметри за моделлю Матусіта росту нанокристалів у структурі сплавів під впливом температури для першого максимуму на ДСК.

Сплав	T, К	n	β , К/хв	m	p	b
Co ₇₇ Si ₁₁ B ₁₂	739	0,6	5	1,9	1	-1,30<1
			10	2,9	0,5	-0,85<1
			20	2,7	0,5	-0,75<1
Co ₇₂ Fe ₅ Si ₁₁ B ₁₂	761	1,1	5	1,2	0,5	-0,50<1
			10	1,3	0,5	-0,45<1
			20	0,7	1	-0,40<1
Co ₆₈ Cr ₉ Si ₁₁ B ₁₂	806	0,3	5	1,4	1	-0,90<1
			10	1,5	0,5	-0,45<1
			20	1,4	0,5	-0,40<1

Значення показника Аврамі (n) АМС Co₇₇Si₁₁B₁₂, Co₇₂Fe₅Si₁₁B₁₂, Co₆₈Cr₉Si₁₁B₁₂ становить 0,6 при 739 К, 1,1 при 761 К та 0,3 при 806 К, відповідно.

За середнім значенням параметра росту m можна стверджувати, що процес кристалізації АМС системи Co-Si-B, залежить від швидкості нагрівання та природи легуючого додатка. Слід зазначити, що ріст нанокристалів Co у АМС Co₇₇Si₁₁B₁ при швидкостях нагріву 10 та 20 К/хв, відбувається за 3-вимірним механізмом. Значення $p = 0,5$ вказує на дифузійно-контрольовану кристалізацію. Аналізуючи одержані значення параметру b параметру росту встановлено, що під час нанокристалізації ймовірним є зменшення швидкості нуклеації нанокристалів в АМС.

Легування АМС як залізом так і хромом приводить до росту нанокристалів Со у АМС при усіх швидкостях нагріву за 2-вимірним механізмом.

3.3. Дослідження аморфних сплавів Х-променевої дифракції та високороздільної трансмісійної мікроскопії

Ближній порядок, який лежить в основі структури аморфних сплавів, є метастабільною системою. При нагріванні до температури кристалізації (T_K) сплави виявляють тенденцію до трансформації в більш стійкі форми. В результаті термічного впливу відбуваються структурна релаксація, кристалізація і перекристалізація, які можуть призвести до втрати сприятливих функціональних властивостей або, з іншого боку, їх поліпшення, якщо формується гібридна аморфно-нанокристалічна структура [24]. На рис 3.6 наведено дифрактограми АМС $Co_{77}Si_{11}B_{12}$ та відпаленого при 719 та 765 (± 5) К.

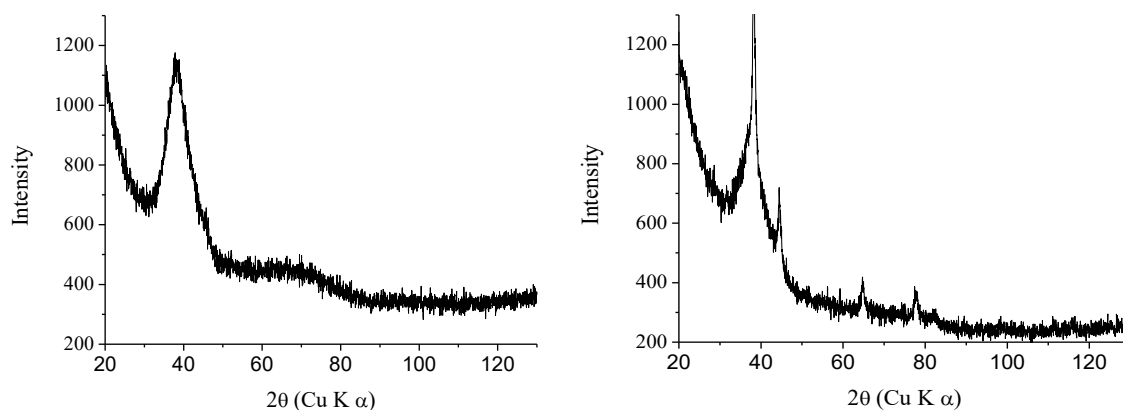


Рисунок 3.6 - Дифрактограми АМС $Co_{77}Si_{11}B_{12}$ та відпаленого (± 5 К) при 719 (а) та 765 К із швидкістю нагрівання 5 К/хв.

Видно, що гало на дифрактограмі загострюється, спостерігаються рефлекси утворення кластерів та нанокристалів. Слід зазначити, що керований синтез нанокompatитів аморфна металева матриця/нанокристал Со є дуже важливим фактором. Наприклад, структура типу hcp-Co має високу анізотропну

магнітну коерцитивність, що робить сплав кращим для магнітних записів, в той час як fcc-Co є корисний як м'який магнітний матеріал [25].

Авторами [26] також досліджено кристалізаційну поведінку сплаву $\text{Co}_{70.3}\text{Fe}_{4.7}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, під час якої у матриці сплаву утворюються не лише fcc-Co, hcp-Co, а й Co_2B та Co_2Si .

Автори [27] дослідили, що у аморфній матриці сплаву $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ під час нагріву відбувається формування кристалічних структур типу fcc-Co, hcp-Co, Co_{23}B_6 та Co_2Si , енергії активації утворення яких становить 500, 453, 510 та 460 кДж/моль, відповідно. При температурах менших за 740 К у сплаві спостерігається тенденція росту обох форм кристалів (hcp-Co та fcc-Co). Відсотковий вміст hcp-Co та fcc-Co залежить від розміру зерен. Якщо зерна є малими, переважатиме вміст hcp-Co, в протилежному випадку стабільнішою структурою володіє fcc-Co.

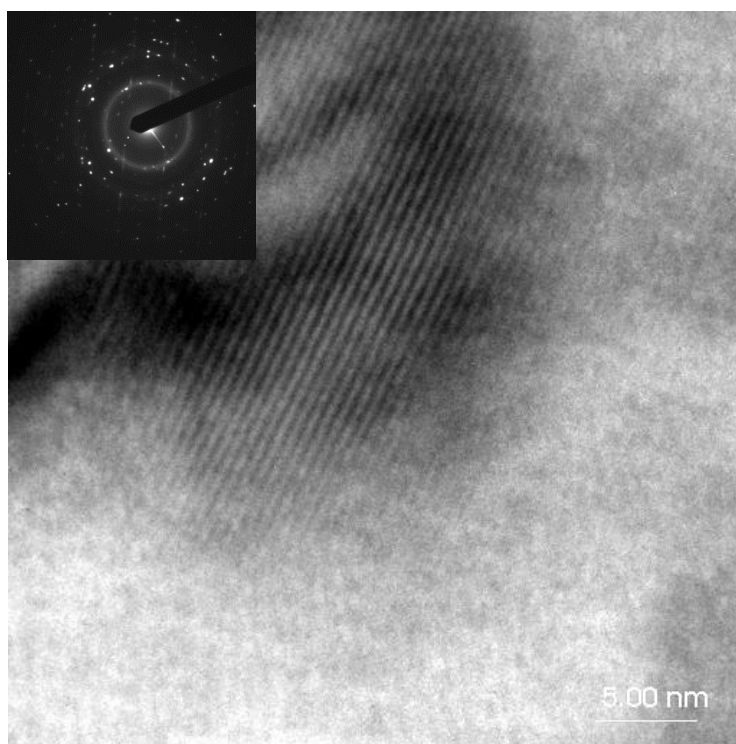


Рисунок 3.8. - HRTEM-зображення кристалів Co_{23}B_6 у структурі сплаву $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$.

Встановлено, що підвищення температури нагріву призводить до утворення двох інших компонентів кристалічної фази: Co_{23}B_6 та Co_2Si . Процеси

формування кристалів відповідають екзотермічним піками на ДСК- кривих. Формування кристалів Co_{23}B_6 відбувається при температурі, яка відповідає температурі першого піку ДСК-кривих, і кількість кристалів такого типу зростає із збільшенням температури нагріву. При вищій температурі, яка відповідає температурі другого піку ДСК-кривих, утворюються кристали типу Co_2Si . Варто зауважити, що при збільшенні кількості кристалічних структур типу Co_{23}B_6 значно зменшується вміст інших кристалічних структур.

Відсотковий вміст hcp-Co та fcc-Co залежить від розміру зерен. Якщо зерна є малими, переважатиме вміст hcp-Co, в протилежному випадку стабільнішою структурою володіє fcc-Co. Таким чином можна припустити, що в аморфній матриці АМС $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ при температурах першого максимуму на ДСК-кривих буде переважати ріст fcc-Co. В аморфній матриці $\text{Co}_{72}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ та $\text{Co}_{68}\text{Cr}_9\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ переважає ріст hcp-Co, що підтверджують розрахунки, також фізико-хімічні методи дослідження.

Отже, контролюючи швидкість нагріву, температуру відпалу та природу легуючого металу можна створювати нанокompозити із наперед запрограмованими фізико-хімічними властивостями.

ВИСНОВКИ

1. Із літературних джерел відомо, що АМС на основі кобальту системи Co-Fe-Si-B володіють унікальними фізико-хімічними властивостями, зокрема, високою міцністю та еластичністю, відмінною корозійною тривкістю та зносостійкістю, особливими магнітними властивостями. Їх використовують для запису і зберігання інформації.

2. Встановлено, що аморфні металеві сплави за термічною стабільністю, тобто здатністю до збереження аморфності можна розташувати у ряд: $\text{Co}_{68}\text{Cr}_9\text{Si}_{11}\text{B}_{12} > \text{Co}_{72}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{12} > \text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$. Це пояснюється різними температурами та тепловими ефектами плавлення компонентів АМС. Зокрема, $T_{\text{пл. Co}} = 1768 \text{ K}$, $T_{\text{пл. Fe}} = 1808 \text{ K}$, а $T_{\text{пл. Cr}} = 2130 \text{ K}$. Це означає, що Cr створює дифузійні бар'єрні шари, які гальмують ріст нанокристалів у аморфній матриці.

3. За середнім значенням параметра росту m визначено, що процес кристалізації АМС системи Co-Si-B, залежить від швидкості нагрівання та природи легуючого додатка. Ріст нанокристалів Co у АМС $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_1$ при швидкостях нагріву 10 та 20 K/хв, відбувається за 3-вимірним механізмом. Значення $p = 0,5$ вказує на дифузійно-контрольовану кристалізацію. Одержані значення параметру b параметру росту вказують на те, що під час нанокристалізації ймовірним є зменшення швидкості нуклеації нанокристалів в АМС.

4. Легування як залізом так і хромом приводить до росту нанокристалів Co у АМС при усіх швидкостях нагріву за 2-вимірним механізмом.

5. Результати досліджень вказують на те, що в аморфній матриці АМС $\text{Co}_{77}\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ при температурах першого максимум на ДСК-кривих буде переважати ріст нанокристалів fcc-Co з високими магнітними властивостями. В аморфній матриці $\text{Co}_{72}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ та $\text{Co}_{68}\text{Cr}_9\text{Si}_{11}\text{B}_{12}$ переважає ріст нанокристалів hcp-Co, що має мають високу анізотропну магнітну коерцитивність.

6. Контролюючи швидкість нагріву, температуру відпалу та природу легуючого металу можна створювати нанокомпозити із наперед запрограмованими фізико-хімічними властивостями.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Shun T.T. Age-hardening of the CoCrFeNiMo_{0.85} high-entropy alloy / T.T. Shun, L.Y. Chang, M.H. Shiu // Mater. Charact.– 2013. –Vol. 81. – P. 92–96.
2. Markov I.V. Crystal growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation. Crystal Growth and Epitaxy / World Scientific. – London. – 2003 – P. 546.
3. Лопачак Марія Корозійні властивості аморфних сплавів на основі кобальту легованих Cr в розчині 0,3% натрій хлориду // Марія Лопачак, Лідія Бойчишин / VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу». Львів, 4–7 червня 2018 р. – Львів. – 2018. – С. 411-412.
4. Si P. Relationship between intermetallic compound formation and glass forming ability of Al–Ni–La alloy / P. Si, X. Bian, W. Li, J. Zhang, Z. Yang // Phys. Lett. A. – 2003. – Vol. 319. – P. 424–428.
5. Jezeh M.R.J. Metastable phases in Co₇₀B₂₀Si₅Fe₄Mo₁ alloy fabricated by non-equilibrium processes / M.R.J. Jezeh, M. Tavoosi, A. Ghasemi, R. Farshadnia // J. Non-Cryst. Solids. – 2015. – Vol. 427. – P. 26–33.
6. Neamtu B.V. Preparation and characterization of Co-Fe-Ni-M-Si-B (M=Zr,Ti) amorphous powders by wet mechanical alloying / B.V. Neamtu, H.F. Chicinas, T.F. Marinca, O. Isnard, I. Chicinas // J. Alloys Compd. – 2016. – Vol. 673. – P. 80–85.
7. Abrosimova, G. BCC nanocrystal formation in an amorphous Co-Si-B-Fe-Nb alloy on heating / G. Abrosimova, N. Volkov, N. Orlova, A. Aronin // Materials Letters. – 2018. – Vol. 219. – P. 97–99.
8. Zhou X. A study of non-isothermal primary crystallization kinetics and soft magnetic property of Co₆₅Fe₄Ni₂Si₁₅B₁₄ amorphous alloy/ X. Zhou, H. Zhou, Z. Zhao, R. Liu, Y. Zhou// Journal of Alloys and Compounds. –2012. – Vol. 539. –P. 210-214.

9. Rho I.C. Crystallization of amorphous alloy $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ / I.C. Rho, C.S. Yoon, C.K. Kim, T.Y. Byun, K.S. Hong // Materials Science and Engineering. – 2002. – Vol. 96. – P. 48-52
10. Zhang C. Effects of the addition of Co, Ni or Cr on the decolorization properties of Fe-Si-B amorphous alloys/ C. Zhang, Z. Zhu, H. Zhang // Results in Physics. – 2018. – Vol. 20. – P. 1-4.
11. Radoń A. Thermodynamic approach for determining chemical composition of Fe-Co based amorphous alloys with high thermal stability and glass forming ability/ A. Radoń, P. Włodarczyk, Ł. Hawełek, M. Kądziołka-Gaweł, P. Gębara, R. Nowosielski, Rafał. Babilas // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. In press.
12. Fang Y. Thermodynamic properties and crystallization kinetics of the $\text{Co}_{90}\text{Sc}_{10}$ amorphous alloy/ Y.Fang, G.Peng, M. Ghafari, T. Feng// Intermetallics. – 2018. – Vol. 96. – P. 58-62.
13. Дослідження кінетики росту нанокристалів Al при кристалізації аморфного стопу $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ / С.І. Мудрий, Ю.О. Кулик // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології: 36. наук. пр. – К.: ПБВ ІМФ, 2009. – Т. 7, № 4. – С. 1227-1236.
14. Ahmadi S. Nanocrystallization of α -Fe Crystals in $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Nb}_3$ Bulk Amorphous Alloy / S. Ahmadi, H.R. Shahverdi, S.S. Saremi // Journal of Materials Science and Technology. – 2011. – Vol. 27. – N. 6. – P. 497–502.
15. Minic D.M. Structural transformations of $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ amorphous alloy induced by heating / D.M. Minic, T. Zak, P. Roupova, B. David // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2011. – Vol. 323. – N. 5. – P. 400 – 404.
16. Носенко В.К. Влияние замены никеля кобальтом на термическую устойчивость и микротвёрдость сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Gd}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Y}_6$ с аморфной и нанокомпозитной структурой / В.К. Носенко, Е.А. Сегида, А.А. Назаренко, Т.Н. Моисеева, С.А. Костыря, Е.А. Свирдова, В.И. Ткач // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2015. – Т. 37. – № 1. – С. 49–65.
17. Хрущик Х. Корозійна тривкість аморфних сплавів системи Al-Ni-Re в 0,3% розчині натрій хлориду //Х. Хрущик, М. Лопачак, Л. Бойчишин/ Вісник Львівського університету. Серія хімічна, 2019 – Випуск 60 –Ч. 2- С.441–448.

18. Shao I. Stress in electrodeposited CoFe alloy films / I. Shao, L. T. Romankiw, C. Bonhote // *Journal of Crystal Growth*. – 2010. – Vol. 312. – N. 8. – P.1262–1266.
19. Romankiw L. T. A path: from electroplating through lithographic masks in electronics to LIGA in MEMS // *Electrochimica Acta*. – 1997. – Vol.42. – N. 20–22. – P. 2985–3005.
20. McMichael R. Fourfold anisotropy of an electrodeposited Co/Cu compositionally modulated alloy / R. McMichael, U. Atzmony, C. Beauchamp, L. Bennett, L. Swartzendruber, D. Lashmore, L. Romankiw // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1992. – Vol. 113. – N.1-3. – P.149–154.
21. Datta M. Mass transport effects during electropolishing of iron in phosphoric-sulfuric acid / M. Datta, L.F. Vega, L.T. Romankiw, P. Duby // *Electrochimica Acta*. – 1992. – Vol.37. – N. 13. – P. 2469–2475.
22. Acosta R. E. Laser-enhanced plating: A review of its mechanisms and applications / R. E. Acosta, L. T. Romankiw, R. J. von Gutfeld // *Thin Solid Films*. – 1982. – Vol. 95. – N. 2. – P. 131–132.
23. Leach R. The Measurement of Surface Texture using Stylus Instruments / R. Leach // *Good Practice Guide*. – 2014. – № 37. – P. 22.
24. Du S.W. Crystallization and magnetic properties of $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{B}_{18}\text{Mo}_4$ amorphous alloy / S.W. Du, R.V. Ramanujan // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2005. – Vol. 351. P. 3105–3113.
25. Shea V.A.P.O. Electronic and magnetic structure of bulk cobalt: the α , β , and ε -phases from density functional theory calculations / V.A.P.O. Shea, I.P.R. Moreira, A. Roldán, F. Illas // *J. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 133 – 8p.
26. Bednarčík J. Crystallization of CoFeSiB metallic glass induced by long-time ball milling / J. Bednarčík, J. Kováč, P. Kollár, S. Roth, P. Sovák, J. Balcerski, K. Polanski, T. Švec // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2004. – Vol. 337. P. 42–47.
27. Vasić, M.M. Thermally induced microstructural transformations and anti-corrosion properties of $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ amorphous alloy/ Milica M. Vasić, Tomáš Žákb, Naděžda Pizúrováb, Pavla Roupcováb, Dušan M. Minićc, Dragica M. Minića// *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2018. – Vol.500. – P. 326–335.